

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1991年 3月18日

出 願 番 号  
Application Number:

平成 3年特許願第080799号

出 願 人  
Applicant (s):

株式会社半導体エネルギー研究所

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

RECEIVED

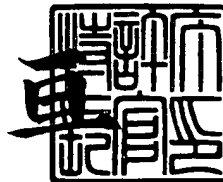
JUN 23 1992

GROUP 250

1992年 5月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

深 沢



出証平 04-028696

【書類名】 特許願

【整理番号】 P001858-04

【提出日】 平成 3年 3月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 29/00

【発明の名称】 半導体材料およびその作製方法

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地

【氏名】 株式会社半導体エネルギー研究所内

【フリガナ】 ヤマザキ シュンペイ

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地

【氏名】 株式会社半導体エネルギー研究所内

【フリガナ】 チョウコウコウ

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地

【氏名】 株式会社半導体エネルギー研究所内

【フリガナ】 クスモトナト

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地

【氏名】 株式会社半導体エネルギー研究所内

【フリガナ】 タケムラヤスヒコ

【特許出願人】

【識別番号】 000153878

【郵便番号】 243

【住所又は居所】 神奈川県厚木市長谷 3 9 8 番地

【氏名又は名称】 株式会社半導体エネルギー研究所

【代表者】 山崎 舜平

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

\* \* \*

【発明者】

【氏名】 山崎舜平

【発明者】

【氏名】 張宏勇

【発明者】

【氏名】 楠本直人

【発明者】

【氏名】 竹村保彦

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体材料およびその作製方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素、窒素、および酸素の濃度がいずれも  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下、好ましくは  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下である非結晶性の珪素膜をレーザー光もしくはそれと同等な強光を照射して溶融する過程と、再結晶化する過程とを経たことによって得られたことを特徴とする半導体材料。

【請求項2】請求項1において、レーザー光はパルス発振エキシマーレーザー光であることを特徴とする半導体材料。

【請求項3】請求項1において、前記半導体材料はレーザー光もしくはそれと同等な強光を照射されたのち、水素を含む雰囲気中で熱処理されたことを特徴とする半導体材料。

【請求項4】炭素、窒素、および酸素の濃度がいずれも  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下、好ましくは  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下である非結晶性の珪素膜を形成する工程と、前記珪素被膜にレーザー光もしくはそれと同等な強光を照射して溶融せしめた後に再結晶化せしめる工程とを有することを特徴とする半導体材料の作製方法。

【請求項5】炭素、窒素、および酸素の濃度がいずれも  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下、好ましくは  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下である非結晶性の珪素膜を形成する工程と、該珪素被膜上に酸化珪素、窒化珪素、炭化珪素の保護被膜を形成する工程と、前記保護被膜を通してレーザー光もしくはそれと同等な強光を照射して溶融せしめた後に再結晶化せしめる工程とを有することを特徴とする半導体材料の作製方法。

【請求項6】請求項5において、保護被膜の化学式は、 $\text{SiN}_x \text{O}_y \text{C}_z$  ( $0 \leq x \leq 4/3$ 、 $0 \leq y \leq 2$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 < 3x + 2y + 4z \leq 4$ ) であり、かつ、保護被膜は後の工程で使用されるレーザー光もしくはそれと同等な強光を透過することを特徴とする半導体材料の作製方法。

【請求項7】炭素、窒素、および酸素の濃度がいずれも  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下、好ましくは  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下である非結晶性の珪素膜を形成する工程と、前記珪素被膜にレーザー光もしくはそれと同等な強光を照射して溶融せしめた

後、再結晶化せしめる工程と、その後、水素を含む雰囲気中において、200～600度Cで熱処理をおこなう工程を有することを特徴とする半導体材料の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、珪素を主成分とする半導体材料に関する。特に本発明は、薄膜状の珪素半導体材料の特性向上を目的とし、本発明による半導体材料を利用することによって特性の改善された薄膜半導体装置（薄膜トランジスタ等）を作製することが可能となる。

【0002】

【従来の技術】

従来、薄膜電界効果トランジスタ等の薄膜半導体装置を作製するにあたっては、非結晶質の半導体材料（いわゆるアモルファス半導体）あるいは多結晶質の半導体材料を利用していた。以下、アモルファスという言葉は、純粹に原子レベルでの無秩序だけを意味するのではなく、数nm程度の近距離秩序が存在しているような物質をも含めて使用される。具体的には電子移動度にして $10\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 以下の珪素材料もしくはその物質のキャリア移動度が、その半導体物質の本質的なキャリア移動度の1%以下の材料を意味している。したがって、通常、マイクロクリスタルあるいはセミアモルファスと称される10nm程度の微細な結晶の集合体である物質をもアモルファスと称することとする。

【0003】

さて、アモルファス半導体（アモルファスシリコンやアモルファスゲルマニウム等）を利用する場合には、その作製は400度C以下の比較的低温でおこなえるため、高温プロセスが採用できない液晶ディスプレイ等において有望な方法として注目されている。

【0004】

しかしながら、純粹なアモルファス半導体はそのキャリア移動度（電子移動度やホール移動度）が著しく小さいため、これをそのまま、例えば薄膜トランジス

ター（TFET）のチャネル形成領域として用いることは稀で、通常はこれらアモルファス半導体材料にレーザー光やキセノンランプ光等の強光を照射して、熔融再結晶させ、結晶質の半導体材料に変成せしめて、そのキャリア移動度を向上させて用いていた。（以下の文章ではの方法を「レーザーアニール」と呼ぶことにするが、必ずしもレーザーを用いなければならないわけではない。レーザー光照射と同様な呼応かをもたらし、強力なフラッシュランプ光を照射する場合も含まれるものとする。）

#### 【0005】

しかしながら、レーザーアニール法によって従来得られていた半導体材料のキャリア移動度は単結晶半導体材料で得られるものより、一般には小さかった。例えば、珪素被膜の場合には、報告されているもので最も大きな電子移動度は $200\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であり、これは単結晶珪素の電子移動度、 $1350\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ の7分の1でしかない。また、レーザーアニール法によって得られる半導体材料の特性（主として移動度）は再現性に乏しく、かつ、同じ被膜内における移動度のばらつきが大きく、多数の素子を同一平面内に形成する場合には、得られる半導体素子の特性のばらつきが大きいため製品の歩留りが著しく低下した。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来のレーザーアニール法では、移動度が単結晶半導体材料に比べて極めて小さく、かつ、その再現性が悪いため、実用に供することができなかった薄膜状の半導体材料の特性を改善することを目的とする。すなわち、移動度の高い薄膜状半導体材料を提供するとともに、再現性よく高い移動度を得る半導体材料の作製方法を提供する。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

さて、ラマン分光法は、物質の結晶性を評価する上で有効な方法であり、レーザーアニール法によって作製された半導体被膜の結晶性を定量化する目的でも使用される。本発明人らは、レーザーアニール法の研究において、得られる半導体被膜のラマン・ピークの中心値、ラマン・ピークの幅、およびラマン・ピークの

高さ等に注目することによって、これらの数値が得られる半導体薄膜の特性と極めて密接な関係を有することを見出した。

#### 【0008】

例えば、単結晶珪素では、 $521\text{ cm}^{-1}$ にラマン・ピークが存在するが、レーザーアニール処理された珪素被膜のラマン・ピークは、それよりも短波数（長波長）側に移動する傾向が観察された。そして、このときのラマン・ピークの中心値と得られた半導体薄膜のキャリア移動度には強い相関関係があることが発見された。

#### 【0009】

図1はこの関係を示す1例であるが、アモルファスシリコン被膜をレーザーアニール処理して得られた被膜のラマン・ピークの中心値（横軸）と被膜の電子移動度（縦軸）の関係を示す。電子移動度は、珪素被膜によってTFTを作製し、そのCV（容量-電圧）特性を測定することによって得られた値を示してある。図から明らかなように、ラマン・ピークの中心値が $515\text{ cm}^{-1}$ を境として、電子移動度の挙動に大きな違いが見られる。すなわち、 $515\text{ cm}^{-1}$ 以下では電子移動度のラマン・ピーク依存性は小さいが、 $515\text{ cm}^{-1}$ 以上ではピークの中心値の増加に伴って、急速に電子移動度が増加する。

#### 【0010】

この現象は明らかに、2つの相が存在することを示している。本発明者らの研究によると、 $515\text{ cm}^{-1}$ 以下では、レーザーアニールによっても、被膜が溶融することなく、固相のまま原子の秩序化が進行したものであり、 $515\text{ cm}^{-1}$ 以上では、レーザーアニールによって被膜が溶融し、液相状態を経て固化したものであると推定されている。

#### 【0011】

ラマン・ピークの中心値は、単結晶珪素のラマン・ピーク値 $521\text{ cm}^{-1}$ を越えることはなく、得られた電子移動度の最大値は約 $200\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であった。

ついで本発明人らは、移動度を向上せしめるべき研究の途上において、被膜中に含有される酸素、窒素、炭素の量が移動度に大きな影響を及ぼしていることを

見出した。図1に示されているものでは、膜中に存在する窒素原子および酸素原子の数は無視できる程度の微量なものであったが、酸素原子の数は膜の中央部において、 $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度であった。そこで、膜中に含まれる酸素原子の数を減少させることによって、ラマン・ピークの中心値と電子移動度の関係がどのように変化するかを調べた。

#### 【0012】

以下、本明細書ではこれらの酸素、窒素、炭素等の異種元素の濃度とは、被膜の中心部分の濃度をいうものとする。なぜならば、被膜の基板に近い部分、あるいは被膜の表面の近傍は、これら異種元素の濃度が極めて高いのであるが、これらの領域に存在する異種元素は、本発明で問題とするキャリア移動度には大した影響を与えないものと考えたからである。被膜中で最もコレラ異種元素の濃度の小さな部分は、通常の被膜では膜の中央部分であり、また、膜の中央部分は電界効果型トランジスタ等の半導体装置において重要な役割を果たすものと考えられるからである。以上のような理由から、本明細書で、単に異種元素の濃度という場合には、被膜の中央部の濃度を指すものとする。

#### 【0013】

これを図2に示す。図2より明らかなように、膜中の酸素濃度を減らすことによって、著しく電子移動度を向上させることができた。この傾向は膜中に炭素や窒素が含まれる場合においても同様であった。その理由としては、本発明人らは、膜中の酸素原子が多い場合には、レーザーアニールによって被膜が溶融・再結晶化する際に、酸素原子の少ない部分が結晶核となって結晶成長するのであるが、膜中に含まれる酸素原子はその結晶の成長とともに周辺へ追いやられ、粒界に析出して、よって、被膜全体を通して見た場合、粒界に生じるバリアのために移動度が小さくなるという説と、レーザーアニールによって酸素原子あるいは酸素原子の濃度の大きな領域（一般に融点が純粋な珪素より大きいと考えられる）が結晶核となって結晶成長するのであるが、酸素原子の数が多い場合には結晶核の発生が多く、よって1つあたりの結晶の大きさが小さくなって、移動度が小さく、また、結晶性が損なわれるという説を提案している。

#### 【0014】



いずれにしても、被膜中の酸素濃度を小さくすることによって、レーザーアニールによって極めて大きな電子移動度を得ることができた。例えば、酸素濃度を  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  とすることによって、 $1000 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  という大きな電子移動度を得られた。酸素濃度以外にも、窒素の濃度や炭素の濃度を小さくすることによっても同様な効果を得ることができた。さらに、ホール移動度についても同様な傾向が得られた。

#### 【0015】

さらに、酸素濃度が大きい場合でも小さい場合でも、ラマン・ピークの位置と電子移動度の曲線は図1の場合と同様に折れ曲がった様子を示した。本発明人らは、図2の点線より右側の領域は、レーザーアニールによって、被膜が一度溶融した後に再結晶したものと推定し、この領域を溶融-再結晶領域と名付けた。この溶融-再結晶領域において大きな移動度を得られた。

#### 【0016】

本発明人らは、さらに、同様な傾向がラマン・ピークの半値幅 (FWHM) においても見られることを発見した。この様子を図3に示す。図3の横軸は、レーザーアニールした被膜のラマン・ピークの半値幅を単結晶珪素の半値幅でわったものであり、ここでは半値幅比 (FWHM RATIO) とよぶ。FWHM RATIO が小さく、1に近いものほど単結晶珪素に近い構造を有していると考えられる。そして、図から明らかなように、酸素濃度が同じ場合には、FWHM RATIO が1に近いものほど電子移動度が大きいことがわかった。また、先のラマン・ピークの中心値の場合と同様に膜中の酸素濃度が小さいものほど電子移動度が大きく、同様な傾向は酸素の濃度以外にも、窒素や炭素の濃度に関しても見られた。すなわち、これらの濃度の小さいものほど大きな電子移動度を得られた。さらに、ホール移動度についても同様な傾向が見られた。この場合にも図2の場合と同様に図3の点線より左側は溶融-再結晶領域であると考えている。

#### 【0017】

さらに、本発明人らは、ラマン・ピークのうち、膜中のアモルファス成分に起因するピークの強度に関しても、電子移動度と密接な相関が有ることが明らかになった。図4は、レーザーアニールした被膜のアモルファス成分に起因するラマ

ン・ピーク ( $480\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク) の強度  $I_a$  を単結晶珪素のラマン・ピーク  $I_c$  ( $521\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク) で割ったものであり、以下、INTENSITY RATIO と呼ぶ。INTENSITY RATIO に関しては、膜中の酸素濃度が同じであれば、INTENSITY RATIO が小さい、すなわち、膜中のアモルファス成分が少ないほど電子移動度が大きく、さらに膜中に含まれる酸素の量が少ないほど電子移動度が大きくなった。同様な傾向は酸素の濃度以外にも、窒素や炭素の濃度に関しても見られた。すなわち、これらの濃度の小さいものほど大きな電子移動度が得られた。さらに、ホール移動度についても同様な傾向が見られた。この場合にも図2、図3の場合と同様に図4の点線より左側は熔融-再結晶領域であると考えている。

## 【0018】

さらに、経験的にラマン・ピークの強度が大きな場合には大きなキャリア移動度が得られ、また、酸素、窒素、炭素の濃度の小さな被膜のラマン・ピークの強度は大きかった。

## 【0019】

さて、以上のように、キャリア移動度を向上させるためには、膜中の酸素、窒素、炭素の量を減らせば良いことが明らかになった。特に、本発明人らはこれらの元素の量がいずれも、 $5 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$  以下、望ましくは  $1 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$  以下とすることによって、例えば、珪素膜で電子移動度として  $1000\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  もの値が得られることを見出した。本発明人らは、さらにこれらの元素の濃度を減らすことによって、より単結晶半導体のキャリア移動度に近い値が得られるとともに、その再現性を高めることができることを見出した。また、同様な方法によって、ホール移動度として、 $300 \sim 500\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  の値を安定に得ることができた。

## 【0020】

しかしながら、例えば、これらの元素の濃度を  $1 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$  以下にすることは、極めて真空度の高い環境において、きわめてこれらの元素の濃度が小さい ( $1 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$  以下) の被膜にレーザーアニールをおこなっても、容易には達成できない。これは、雰囲気中に微量含まれる酸素ガス、窒素ガス、水分、二

酸化炭素等がレーザーアニールの際に膜中に取り込まれるため、あるいは、膜の表面に吸着されていたこれらのガスがレーザーアニールの際に膜中に取り込まれたからであると推測される。

#### 【0021】

そして、これらの困難を避けるためには特別な作製方法が必要である。1つの方法は、酸素、窒素、炭素の濃度が極めて小さい、例えば、 $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下のアモルファス半導体膜の表面を覆って、酸化珪素、窒化珪素、炭化珪素等の保護膜を形成し、その後、真空雰囲気中 ( $10^{-4} \text{ torr}$  以下) でレーザーアニールをおこなうことによって、極めて酸素、窒素、炭素の濃度の小さく、高い移動度の半導体被膜を形成することができる。例えば、炭素、窒素、酸素の濃度がいずれも  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  以下で、電子移動度が  $1000 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  の珪素被膜が得られた。

#### 【0022】

アモルファス半導体膜の表面を覆って、酸化珪素、窒化珪素、炭化珪素等の保護膜を形成するに際しては、1つの真空装置を有するチャンバーで、例えばCVD法やスパッタ法によってアモルファス半導体被膜を形成した後に、同じチャンバー内で雰囲気を変えずに、あるいは一度、極めて高真空の状態にした後、成膜に適した雰囲気にすることによって、連続的に成膜する方法が適している。しかしながら、より製品の歩留り、再現性、信頼性を向上させるためには、それぞれの被膜の形成に専用のチャンバーを用意し、製品は極めて高真空に保たれた状態のまま、各チャンバーを移動する方式を採用することが望ましい。これらの成膜の方法の選択は設備投資の規模によってなされる。いずれの方法を採用するにしても、重要なことは下地のアモルファス半導体膜に含まれる酸素、窒素、炭素は十分に少ないこと、およびアモルファス半導体とその上の保護膜の界面にはガスが吸着されていないこと、である。例えば、極めて純粋なアモルファス半導体膜を形成しても、一度、その膜を大気にさらしたのち、その上に窒化珪素被膜を形成した場合には、その被膜をレーザーアニールして得られる被膜のキャリア移動度は、一般に小さなものであり、また、移動度の大きなものが得られる確率は極めて小さい。これは、アモルファス半導体膜の表面にガスが吸着され、これが後

のレーザーアニールの際に被膜中に拡散するためであると考えられる。

#### 【0023】

また、このときの保護膜の材料としてはレーザー光を透過する条件を満たせば、酸化珪素、窒化珪素や炭化珪素であってもよく、また、これらの混在した、化学式  $\text{SiN}_x\text{O}_y\text{C}_z$  ( $0 \leq x \leq 4/3$ 、 $0 \leq y \leq 2$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 \leq 3x + 2y + 4z \leq 4$ ) で表される材料を含む材料であってもかまわない。また、その厚さは50～1000nmが適していた。

#### 【0024】

さて、本発明はアモルファス半導体被膜中の酸素、窒素、炭素の濃度を低減することおよびレーザーアニールの際に存在する酸素、窒素、炭素の濃度を低減することにより、高いキャリア移動度を有する半導体被膜を得ることを明らかにしたのであるが、このとき得られる電子移動度もしくはホール移動度は、測定のために形成された電界効果トランジスターのチャネル形成領域の平均値であり、チャネル形成領域の微細な各部分における移動度は求めることはできない。しかしながら、本発明の図1～図4およびそれらに関連する記述から明らかのように、キャリア移動度はラマン・ピークの位置、ラマン・ピークの半値幅、ラマン・ピーク中のアモルファス成分の強度およびラマン・ピークの強度等のパラメータから、一義的に決定できることが明らかになった。したがって、直接には移動度が測定できない微小な領域の移動度も、ラマン分光によるこれらの情報から、およそその移動度を推定することができる。

#### 【0025】

図5は、電子移動度が $22\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 、 $201\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ および $980\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ と測定されたレーザーアニールによって形成されたチャネル形成領域を有する電界効果トランジスターの、チャネル形成領域の各部におけるラマン・ピークの半値幅 (FWHM) を示したものである。図において、横軸はチャネル形成領域の位置を表す。Lはチャネル形成領域の長さであって、 $100\text{ }\mu\text{m}$ である。Xはチャネル形成領域の座標を表し、 $X/L=0$ とは、チャネル形成領域のソース領域との界面、 $X/L=1$ とは、チャネル形成領域のドレイン領域との界面、 $X/L=0.5$ とは、チャネル形成領域の中央を表している。図から

明らかなように電子移動度が  $22 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  のものは FWHM が大きく、しかもその変動は大きくない。FWHM が小さいほど被膜の結晶性が単結晶のものに近く、それゆえ電子移動度が大きいことは図 3 およびそれに関連する説明で述べたとおりであり、このデータ事態はそれと矛盾するものではない。しかしながら、FWHM の場所による変動（場所依存性）が小さいということは、被膜の結晶性が場所によらずほぼ同じものであることを物語っている。なお、この被膜の酸素濃度は約  $8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  で、レーザーアニールによっては溶融しなかったものと推定されている。

## 【0026】

一方、電子移動度が  $201 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  のものは、酸素濃度が同じく  $8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  であった。図から明らかなように、全般的に FWHM は低下しているが、FWHM の場所依存性が大きかった。そして、場所によっては、電子移動度が  $980 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  のものと同等あるいはそれより小さな FWHM の値を示した。FWHM が小さいということはその部分の電子移動度が大きいということを示唆するが、このことは、同一被膜中に単結晶珪素と同等な結晶性を有する部分が局在してあることを意味している。しかしながら、デバイスとして量産する場合には、いかに移動度が大きいといってもこのように場所によって特性が大きく異なる材料を用いることは望ましくない。

## 【0027】

電子移動度が  $980 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  のものは、酸素濃度は他の 2 つに比べて、著しく小さく約  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  であった。図から明らかなように、全般的に FWHM は小さく、さらに FWHM の場所依存性も小さい。このことは全体的に電子移動度が大きく、単結晶珪素と同等な結晶性を有する材料からなっていることを示唆し、デバイス等に量産するのに極めて適している。

## 【0028】

高いキャリア移動度を得るためには、上記のように、膜中の異種元素の濃度を低減せしめるとともに、レーザーアニールの条件を最適化しなければならない。このレーザーアニールの条件は、レーザーの発振条件（連続発振かパルス発振か、繰り返し周波数、強度、波長、被膜等）によって異なり、一概には言えない。

レーザーとしては、各種エキシマーレーザーの如き紫外線レーザー、YAGレーザーの如き、可視、赤外線レーザーが使用でき、レーザーアニールする膜の厚さによって選択することが必要である。すなわち、一般に珪素あるいはゲルマニウム材料においては、紫外線に対する吸収長が短いため、レーザー光は深部まで到達せず、レーザーアニールは表面の比較的浅い領域でのみ起こる。これに対し、可視光、赤外線に対しては吸収長が長く、光が比較的内部にまで侵入し、よってレーザーアニールは深部でも起こる。したがって、膜厚とレーザーの種類を選択することによって、膜の表面近傍のみをレーザーアニールすることが可能である。いずれにしても、熔融-再結晶という過程を経るように、レーザーの波長、強度等を選択することによって高いキャリア移動度を得られた。熔融という条件を満たすためには、長い時間では、レーザーが照射されている部分の温度が、その半導体の融点以上、すなわち、珪素の場合には大気圧下で1400度C以上、ゲルマニウムの場合には大気圧下で1000度C以上が必要である。しかしながら、例えば、エキシマーレーザーで実現されているような10ナノ秒という極めて短い時間においては、瞬間的に2000度Cを越えるような温度が分光学的には観測されても、被膜の熔融は観測されないということも起こることがあり、この温度の定義は実際にはあまり意味を持たない。

## 【0029】

付加的な事項であるが、半導体被膜をレーザーアニールした後に、水素雰囲気中で200～600度Cで10分～6時間のアニール処理を施すことは高いキャリア移動度を再現性よく得るために有効であった。これは、レーザーアニールによって再結晶化が起こると同時に、半導体原子間結合において不對結合手（ダングリング・ボンド）が生じ、これがキャリアに対する障壁として機能するためであると考えられる。半導体中に酸素、窒素、炭素等が多く含まれる場合にはこれらが、ダングリング・ボンドを埋めると考えられるのであるが、本発明のように酸素、窒素、炭素等の濃度が著しく小さい場合には、ダングリング・ボンドを埋めることができず、よって、レーザーアニール後に水素雰囲気中でアニールすることが必要となると考えられる。

## 【0030】

## 【実施例】

## 【実施例1】

プレーナ構造のTFTを作製し、その電気特性を評価した。作製方法を図6に示す。まず、通常のRFスパッタ法によって、厚さ約100nmのアモルファスシリコン被膜を形成した。基板は石英601、基板温度150度C、雰囲気は実質的に100%アルゴンで圧力は0.5パスカル(pa)であった。アルゴンには水素その他のガスを意図的に添加しなかった。アルゴンの濃度は99.99%以上であった。投入電力は200Wで、RF周波数は13.56MHzであった。その後、このアモルファスシリコン膜を100 $\mu$ m $\times$ 500 $\mu$ mの長方形にエッチングし、アモルファスシリコン膜602を得た。

## 【0031】

この被膜の酸素、窒素および炭素の濃度はいずれも $10^{19}$ cm<sup>-3</sup>以下であることを、2次イオン質量分析法(SIMS)によって確認した。

## 【0032】

ついで、この膜を $10^{-5}$ torrの圧力の真空容器中に置き、真空容器に設けられた石英窓を通してエキシマーレーザー光(KrFレーザー、波長248nm、パルス幅10ナノ秒、照射エネルギー200mJ、照射パルス数50ショット)を照射して、レーザーアニールをおこなった。

## 【0033】

さらに、これに酸素雰囲気中でのスパッタ法によって厚さ約100nmのゲイト絶縁膜603を形成した。このときの基板温度は150度C、RF(13.56MHz)投入電力は400Wであった。雰囲気は実質的に酸素で、意図的には他のガスは加えなかった。酸素の濃度は99.9%以上であった。圧力は0.5paであった。

## 【0034】

その後、アルミニウム膜(厚さ200nm)を公知の真空蒸着法によって形成し、不必要な部分を公知のドライエッチング法によって除去し、ゲイト電極604を形成した。ゲイト電極の幅は100 $\mu$ mであった。このとき、ドライエッチングに用いられたフォトリジスト605はゲイト電極の上に残されていた。

## 【0035】

ついで、イオン打ち込み法によって、ゲイト電極の部分以外にホウソイオンを  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  注入した。ゲイト電極の下には、その上のゲイト電極とフォトレジストがマスクとなってホウソイオンは注入されない。この工程によって、珪素被膜中に不純物領域、すなわち、ソース領域606とドレイン領域607が形成された。このようすを図6(B)に示す。

## 【0036】

さらに、基板全体を真空容器中に置き、 $10^{-5} \text{ torr}$ の圧力でエキシマーレーザー光(KrFレーザー、波長248nm、パルス幅10ナノ秒、照射エネルギー100mJ、照射パルス数50ショット)を照射して、レーザーアニールをおこなった。この工程によって、イオン打ち込みされてアモルファス化した不純物領域が再結晶化された。

## 【0037】

ついで、水素雰囲気中での熱アニールをおこなった。真空排気できるチャンバー内に基板を置き、いったん $10^{-6} \text{ torr}$ までターボ分子ポンプによって排気し、この状態を30分保ったのち、99.99%以上の純度の水素ガスを100torrまでチャンバー内に導入し、基板を300度Cで60分アニールした。ここで、一度真空排気したのは、被膜に吸着されたガス・水分等を除去するためである。これらが残存した状態で熱アニールをおこなうと、高い移動度を再現性よく得られないことが経験的にわかっていた。

## 【0038】

最後に、ソース領域およびドレイン領域の上に存在する酸化珪素膜(厚さ100nm)に穴を開け、アルミニウム電極608、609をこれらの領域に形成した。以上の工程によって電界効果型トランジスターが形成された。

## 【0039】

この電界効果型トランジスターのCV特性を測定した結果、チャネル形成領域の電子移動度は  $980 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  であった。さらに、しきい値電圧(スレシユホールド電圧)は4.9Vであった。また、この電界効果型トランジスターのチャネル形成領域中の酸素、窒素、炭素の濃度をSIMSによって測定した結果



、いずれも  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下であった。

#### 【0040】

〔実施例2〕プレーナ構造のTFTを作製し、その電気特性を評価した。まず、通常のRFスパッタ法によって、 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の濃度のリンを含む厚さ約100nmのアモルファスシリコン被膜を形成した。この膜厚では、後のレーザーアニールに使用されるKrFレーザー光(248nm)によって、膜全体がアニールされる。基板は石英、基板温度150度C、雰囲気は実質的に100%アルゴンで圧力は0.5パスカル(pa)であった。アルゴンには水素その他のガスを意図的に添加しなかった。アルゴンの濃度は99.99%以上であった。投入電力は200Wで、RF周波数は13.56MHzであった。その後、このアモルファスシリコン膜を100 $\mu\text{m}$ ×500 $\mu\text{m}$ の長方形にエッチングした。

#### 【0041】

この被膜の酸素、窒素および炭素の濃度はいずれも  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下であることを、2次イオン質量分析法(SIMS)によって確認した。

#### 【0042】

さらに、これに酸素雰囲気中でのスパッタ法によって厚さ約100nmのゲイト絶縁膜を形成した。このときの基板温度は150度C、RF(13.56MHz)投入電力は400Wであった。雰囲気は実質的に酸素で、意図的には他のガスは加えなかった。酸素の濃度は99.9%以上であった。圧力は0.5paであった。

#### 【0043】

その後、アルミニウム膜(厚さ200nm)を公知の真空蒸着法によって形成し、不必要な部分を公知のドライエッチング法によって除去し、ゲイト電極を形成した。ゲイト電極の幅は100 $\mu\text{m}$ であった。このとき、ドライエッチングに用いられたフォトリジストはゲイト電極の上に残されていた。

#### 【0044】

ついで、イオン打ち込み法によって、ゲイト電極の部分以外にホウ素イオンを  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  注入した。ゲイト電極の下には、その上のゲイト電極とフォトリジストがマスクとなってホウ素イオンは注入されない。この工程によって、珪素被

膜中に不純物領域、すなわち、ソース領域とドレイン領域が形成された。

#### 【0045】

さらに、基板全体を真空容器に置き、 $10^{-5}$  torrの圧力でエキシマーレーザー光（KrFレーザー、波長248nm、パルス幅10ナノ秒、照射エネルギー100mJ、照射パルス数50ショット）を、基板の裏面から照射して、レーザーアニールをおこなった。この工程によって、アモルファス・シリコン膜が結晶化された。この方法は実施例1の場合と異なり、ソース領域あるいはドレイン領域とチャネル形成領域の結晶化が同時におこなわれる。そのため、実施例1の方法では、ソース領域あるいはドレイン領域とチャネル形成領域の界面に多くの欠陥が生じたのに対し、欠陥が少なく、結晶性が連続的な界面が得られた。

#### 【0046】

ついで、水素雰囲気中での熱アニールをおこなった。真空排気できるチャンバー内に基板を置き、いったん $10^{-6}$  torrまでターボ分子ポンプによって排気し、さらに100度Cに加熱した。この状態を30分保ったのち、99.99%以上の純度の水素ガスを100 torrまでチャンバー内に導入し、基板を300度Cで60分アニールした。ここで、一度真空排気したのは、被膜に吸着されたガス・水分等を除去するためである。これらが残存した状態で熱アニールをおこなうと、高い移動度を再現性よく得られないことが経験的にわかっていた。

#### 【0047】

最後に、ソース領域およびドレイン領域の上に存在する酸化珪素膜（厚さ100nm）に穴を開け、アルミニウム電極をこれらの領域に形成した。以上の工程によって電界効果型トランジスターが形成された。

#### 【0048】

この電界効果型トランジスターのCV特性を測定した結果、チャネル形成領域の電子移動度は $990 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ であった。さらに、しきい値電圧（スレシユホールド電圧）は3.9Vであった。しきい値電圧が実施例1に比べて改善された（低下した）のは、裏面からレーザーアニールをおこなうことにより、不純物領域もチャネル形成領域も同時に均一に結晶化したためであると考えられる。また、ゲート電圧をON/OFFしたときのドレイン電流の比率は $5 \times 10^6$ で

あった。

【0049】

この電界効果型トランジスターのチャネル形成領域中の酸素、窒素、炭素の濃度をSIMSによって測定した結果、いずれも $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下であった。また、チャネル形成領域をラマン分光法によって測定したところ、ラマン・ピークの中心値は $520 \text{ cm}^{-1}$ 、ラマン・ピークの半値幅は $4.5 \text{ cm}^{-1}$ であり、一度溶融したのち再結晶化した珪素の存在が確認された。

【0050】

〔実施例3〕プレーナ構造のTFTを作製し、その電気特性を評価した。まず、2つのチャンバーを有する成膜装置を用いて、厚さ約 $100 \text{ nm}$ のアモルファスシリコン被膜とその上の厚さ $10 \text{ nm}$ の窒化珪素被膜とを厚さ $10 \text{ nm}$ の窒化珪素被膜でコーティングされた石英基板上に連続的に形成した。アモルファスシリコン膜は通常のスパッタ法によって、また、窒化珪素膜はグロー放電プラズマCVD法によって作製した。

【0051】

まず、第1の予備室に基板をセットし、予備室を $200^\circ\text{C}$ に加熱するとともに、真空排気し、予備室の圧力が $10^{-6} \text{ torr}$ 以下の状態で1時間保持した。ついで、成膜時以外は常に $10^{-4} \text{ torr}$ 以下に保持され、外気が入らないように管理された第1のチャンバーを $10^{-6} \text{ torr}$ まで排気し、予備室から基板を移動させて第1のチャンバーに基板をセットし、基板およびターゲットを $200^\circ\text{C}$ に保持したまま、真空排気し、チャンバーの圧力が $10^{-6} \text{ torr}$ 以下の状態で1時間保持した。そして、チャンバー内にアルゴンガスを導入し、RFプラズマを発生させて、スパッタ成膜をおこなった。スパッタのターゲットは99.9999%以上の純度の珪素ターゲットを使用し、かつ、 $1 \text{ ppm}$ のリンを含んでいる。成膜時の基板温度は $150^\circ\text{C}$ 、雰囲気は実質的に100%アルゴンで圧力は $5 \times 10^{-2} \text{ torr}$ であった。アルゴンには水素その他のガスを意図的に添加しなかった。アルゴンの濃度は99.9999%以上であった。投入電力は $200 \text{ W}$ で、RF周波数は $13.56 \text{ MHz}$ であった。

【0052】

成膜終了後、RF放電を停止し、第1のチャンバーを $10^{-6}$  torrまで排気した。ついで、常に $10^{-5}$  torr以下に保持され、第1のチャンバーと第2のチャンバーの間に設けられている第2の予備室を $10^{-6}$  torrまで真空排気し、第1のチャンバーから第2の予備室に基板を移送した。さらに、成膜時以外は常に $10^{-4}$  torr以下に保持され、外気が入らないように管理された第2のチャンバーを $10^{-6}$  torrまで排気し、第2の予備室から基板を移動させて第2のチャンバーに基板をセットし、基板およびターゲットを200度Cに保持したまま、真空排気し、チャンバーの圧力が $10^{-6}$  torr以下の状態で1時間保持した。

#### 【0053】

そして、第2のチャンバーに水素で希釈された純度99.9999%以上のアンモニアガスおよびジシランガス( $\text{Si}_2\text{H}_6$ )を3:2の割合で導入し、全体の圧力を $10^{-1}$  torrとした。そして、チャンバーにRF電流を導入し、プラズマを発生させ窒化珪素の成膜をおこなった。投入電力(13.56MHz)は200Wであった。

#### 【0054】

成膜終了後、RF放電を停止し、第2のチャンバーを $10^{-6}$  torrまで排気した。ついで、第2のチャンバーの片側に設けられ、石英の窓を有する第3の予備室を $10^{-6}$  torrまで真空排気し、第2のチャンバーから第3の予備室に基板を移送した。そして、第3の予備室の窓を通してエキシマーレーザー光(KrFレーザー、波長248nm、パルス幅10ナノ秒、照射エネルギー100mJ、照射パルス数50ショット)を照射し、レーザーアニールをおこなった。こうして、アモルファスシリコン膜の結晶化をおこなった。

#### 【0055】

このように、成膜状態から実質的に真空状態を破ることなく、連続的にレーザーアニールをおこなう方法は、この実施例に示されているように、アモルファス半導体膜上に保護膜が形成されている場合であっても、また、実施例1および2のように保護膜が形成されていない場合であっても、歩留りの向上の点で極めて効果があった。その理由としては、被膜上に、ホコリ等が付着したり、水分やガ

スの吸着が起こったり、傷が付いたりすることが避けられるということいあると考えられる。

【0056】

また、このように成膜とレーザーアニールを連続的におこなう場合には、本実施例のように成膜室と予備室とを設け、予備室に窓を設けて、レーザーアニールをおこなう方法と、成膜室に窓を設け、成膜室で成膜終了後にレーザーアニールをおこなう方法とが考えられるが、後者は成膜によって窓が曇ってしまうために常に窓に付着する被膜をエッチングしなければならないのに対し、前者ではその必要がない。したがって、量産性とメンテナンス性を考慮すれば、前者の方法が優れているといえる。

【0057】

さて、第3の予備室においてレーザーアニールを終了したのち、第3の予備室に乾燥窒素ガスを導入し、大気圧とし、基板を取り出した。そして、窒化珪素膜を公知のドライエッチング法によって除去したのち、珪素膜を $100\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ の長方形にエッチングした。

【0058】

この被膜の酸素、窒素および炭素の濃度はいずれも $10^{16}\text{cm}^{-3}$ 以下であることは、同じ工程で作製された別の被膜を2次イオン質量分析法(SIMS)によって分析することによって確認した。

【0059】

さらに、これに酸素雰囲気中でのスパッタ法によって厚さ約 $100\text{nm}$ のゲイト絶縁膜を形成した。このときの基板温度は $150^\circ\text{C}$ 、RF( $13.56\text{MHz}$ )投入電力は $400\text{W}$ であった。スパッタのターゲットは $99.9999\%$ 以上の純度の酸化珪素であった。雰囲気は実質的に酸素で、意図的には他のガスは加えなかった。酸素の濃度は $99.999\%$ 以上であった。圧力は $5 \times 10^{-2}\text{torr}$ であった。

【0060】

その後、アルミニウム膜(厚さ $200\text{nm}$ )を公知の真空蒸着法によって形成し、不必要な部分を公知のドライエッチング法によって除去し、ゲイト電極を形

成した。ゲイト電極の幅は $100\mu\text{m}$ であった。このとき、ドライエッチングに用いられたフォトリソはゲイト電極の上に残されていた。

#### 【0061】

ついで、イオン打ち込み法によって、ゲイト電極の部分以外にホウ素イオンを $10^{14}\text{cm}^{-2}$ 注入した。ゲイト電極の下には、その上のゲイト電極とフォトリソがマスクとなってホウ素イオンは注入されない。この工程によって、珪素被膜中に不純物領域、すなわち、ソース領域とドレイン領域が形成された。

#### 【0062】

さらに、基板全体を真空容器に置き、 $10^{-5}\text{torr}$ の圧力でエキシマーレーザー光（KrFレーザー、波長 $248\text{nm}$ 、パルス幅 $10\text{ナノ秒}$ 、照射エネルギー $50\text{mJ}$ 、照射パルス数 $50\text{ショット}$ ）を、基板の裏面から照射して、レーザーアニールをおこなった。この工程によって、イオン打ち込み工程によってアモルファス化した不純物領域のアモルファス・シリコン膜が結晶化された。

#### 【0063】

この方法は2段階のレーザーアニールをおこなうという点では実施例1と同じであるが、2回目のレーザーアニールを基板の裏面からおこなうということによって、不純物領域とチャネル形成領域の連続的な接続を目的とする。特に、1回目のレーザーアニールが熔融-再結晶工程によって、高いキャリア移動度を有する被膜を得ることを目的とする一方、2回目のレーザーアニールはレーザーの出力を抑えて、熔融させないで結晶の微視的な秩序化を促進させ、不純物領域の抵抗を低下させることを目的とする。そして、レーザーの出力が抑制されることによって、1回目のレーザーアニールによって形成された移動度の大きな結晶性領域（主としてチャネル形成領域）はほとんど変化を受けない。なおかつ、実施例2で見られたように、ソース領域あるいはドレイン領域とチャネル形成領域の界面において、欠陥が減らし、結晶性が連続的な界面を得ることができる。

#### 【0064】

また、実施例2の方法と異なり、わざわざチャネル形成領域作製のために1回目のレーザーアニールをおこなう理由は、紫外線レーザーによって、レーザーアニールをおこなうと、レーザー照射面のアニールは起こるが、深い部分ではおこ

らない、あるいは移動度の高い状態が得られない可能性が大きく、製品の歩留りを下げてしまうことがあるからである。裏面からのレーザー光の照射によって、ゲイト電極に密接する領域の移動度が高くないことは、電界効果型トランジスターにとって致命的であるため、膜表面からの照射が望まれるのである。そこで、製品の歩留りを向上せしめるために、本実施例では最初にアモルファスシリコン膜の表面からレーザーを照射し、後に基板の裏面からもレーザーを照射して、チャンネル形成領域と不純物領域の連続的な接合を得るという方法を採用した。

#### 【0065】

ついで、水素雰囲気中での熱アニールをおこなった。真空排気できるチャンバー内に基板を置き、いったん $10^{-6}$  torrまでターボ分子ポンプによって排気し、さらに100度Cに加熱した。この状態を30分保ったのち、99.99%以上の純度の水素ガスを100 torrまでチャンバー内に導入し、基板を300度Cで60分アニールした。ここで、一度真空排気したのは、被膜に吸着されたガス・水分等を除去するためである。これらが残存した状態で熱アニールをおこなうと、高い移動度を再現性よく得られないことが経験的にわかっていた。

#### 【0066】

最後に、ソース領域およびドレイン領域の上に存在する酸化珪素膜（厚さ100 nm）に穴を開け、アルミニウム電極をこれらの領域に形成した。以上の工程によって電界効果型トランジスターが形成された。

#### 【0067】

この電界効果型トランジスターを100個作製して、それらのCV特性を測定した結果、チャンネル形成領域の電子移動度は平均で $995 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ であった。さらに、しきい値電圧（スレシュホールド電圧）の平均は4.2 Vであった。ドレイン電流の比率の平均は $8 \times 10^6$ であった。電子移動度の基準値を $800 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 、スレシュホールド電圧の基準値を5.0 V、ドレイン電流比の基準値を $1 \times 10^6$ として、100個の電界効果トランジスターの合格・不合格を調べたところ、91個が合格した。

#### 【0068】

また、これらの電界効果型トランジスターのチャンネル形成領域中の酸素、窒素

、炭素の濃度をSIMSによって測定した結果、合格した電界効果型トランジスターでは、いずれも $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以下であった。

#### 【0069】

##### 【発明の効果】

本発明によって、再現性よく、移動度の大きな膜状半導体が得られることが明らかになった。本発明では、主として石英等の絶縁性基板状に形成した半導体被膜のレーザーアニールについて説明したが、基板の材料としては、モノリシックIC等で用いられるような単結晶珪素基板等の単結晶半導体であってもよい。また、実施例では珪素被膜に関して述べたが、ゲルマニウム被膜であっても、また、シリコン-ゲルマニウム合金被膜であっても、その他の真性半導体材料あるいは化合物半導体材料であっても、本発明を適用することができる。最初に述べたように、アモルファス被膜の移動度改善方法としてレーザーアニールという方法を用いるとしたが、この表現には例えばフラッシュランプアニールのようにレーザーは使用されない方法も含むのである。すなわち、本発明は強力な光学的エネルギーを利用して半導体材料の結晶性を改善する方法に関するものである。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

レーザーアニールされた珪素被膜のラマン・ピークの中心値(RAMAN SHIFT、横軸)と電子移動度(縦軸)の関係を示す。被膜中の酸素の濃度は $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ である。

##### 【図2】

様々な酸素濃度のレーザーアニールされた珪素被膜のラマン・ピークの中心値(RAMAN SHIFT、横軸)と電子移動度(縦軸)の関係を示す。

##### 【図3】

様々な酸素濃度のレーザーアニールされた珪素被膜のラマン・ピークの半値幅の単結晶珪素のラマンピークの半値幅に対する比率(FWHM RATIO、横軸)と電子移動度(縦軸)の関係を示す。

##### 【図4】

様々な酸素濃度のレーザーアニールされた珪素被膜のラマン・ピークのアモル



ファス成分の強度 ( $480\text{ cm}^{-1}$  のピーク) の単結晶珪素成分の強度 ( $521\text{ cm}^{-1}$  のピーク) に対する比率 ( $I_a/I_c$ 、横軸) と電子移動度 (縦軸) の関係を示す。

【図5】

ある電界効果トランジスターのチャネル形成領域におけるラマン・ピークの FWHM の場所依存性を示す。縦軸: FWHM、横軸:  $X/L$  ( $L$ : チャネル長)

【図6】

電界効果型トランジスターの作製方法の例を示す。

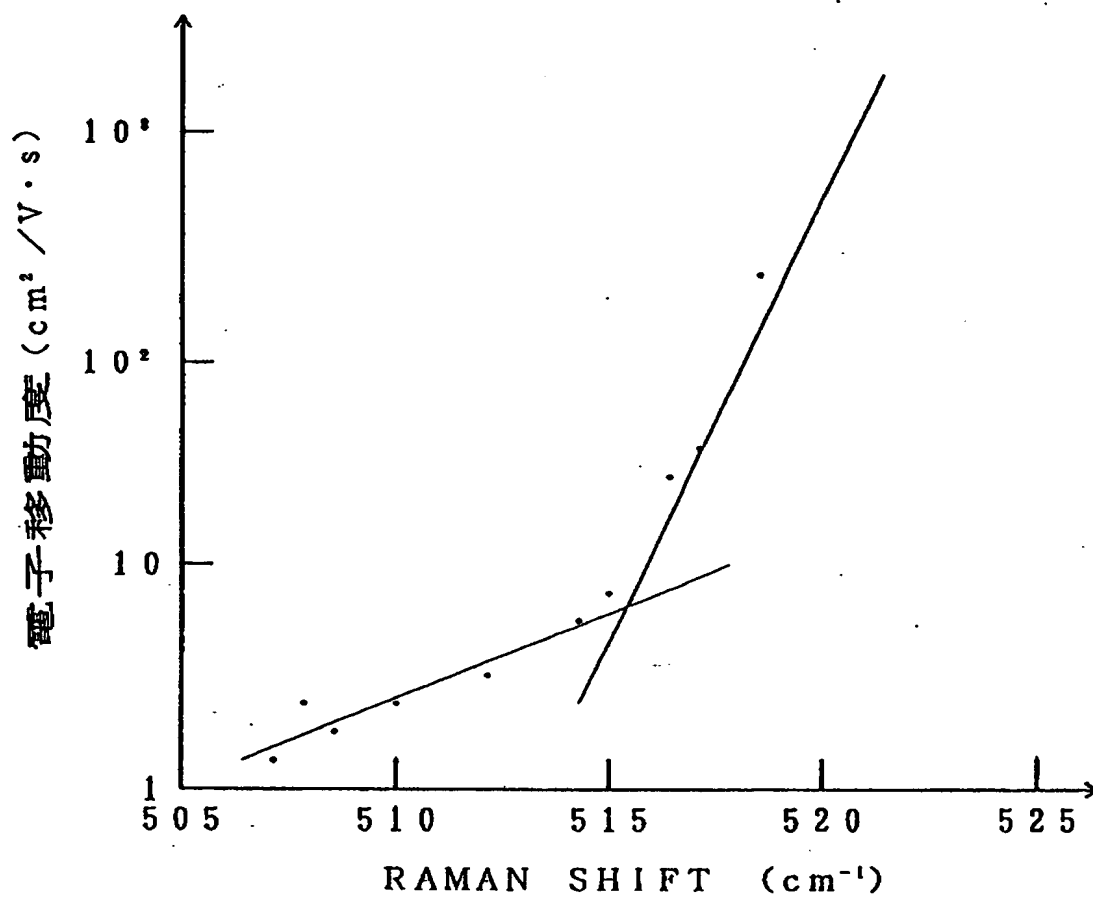
【符号の説明】

- 601・・・基板
- 602・・・半導体被膜
- 603・・・絶縁体被膜
- 604・・・ゲイト電極
- 605・・・フォトレジスト
- 606・・・ソース領域
- 607・・・ドレイン領域
- 608・・・ソース電極
- 609・・・ドレイン電極

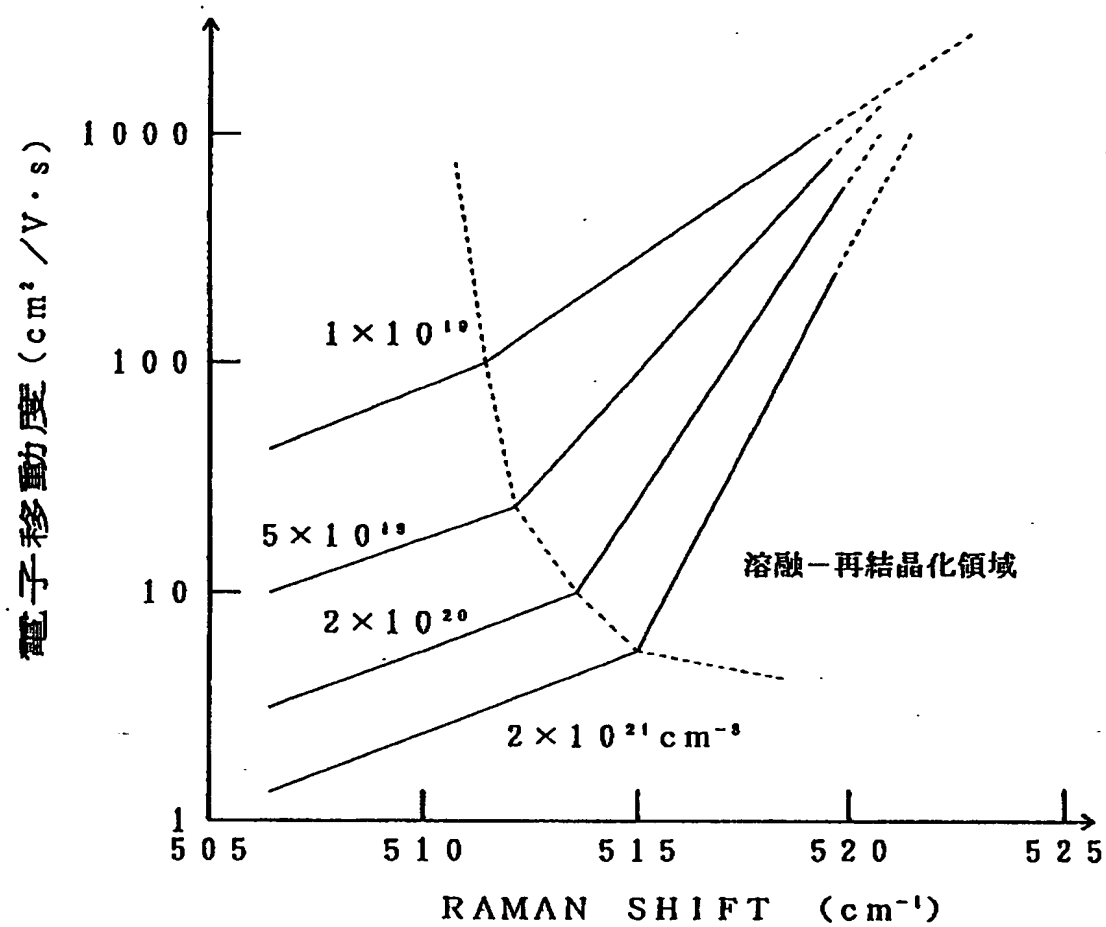
【書類名】

図面

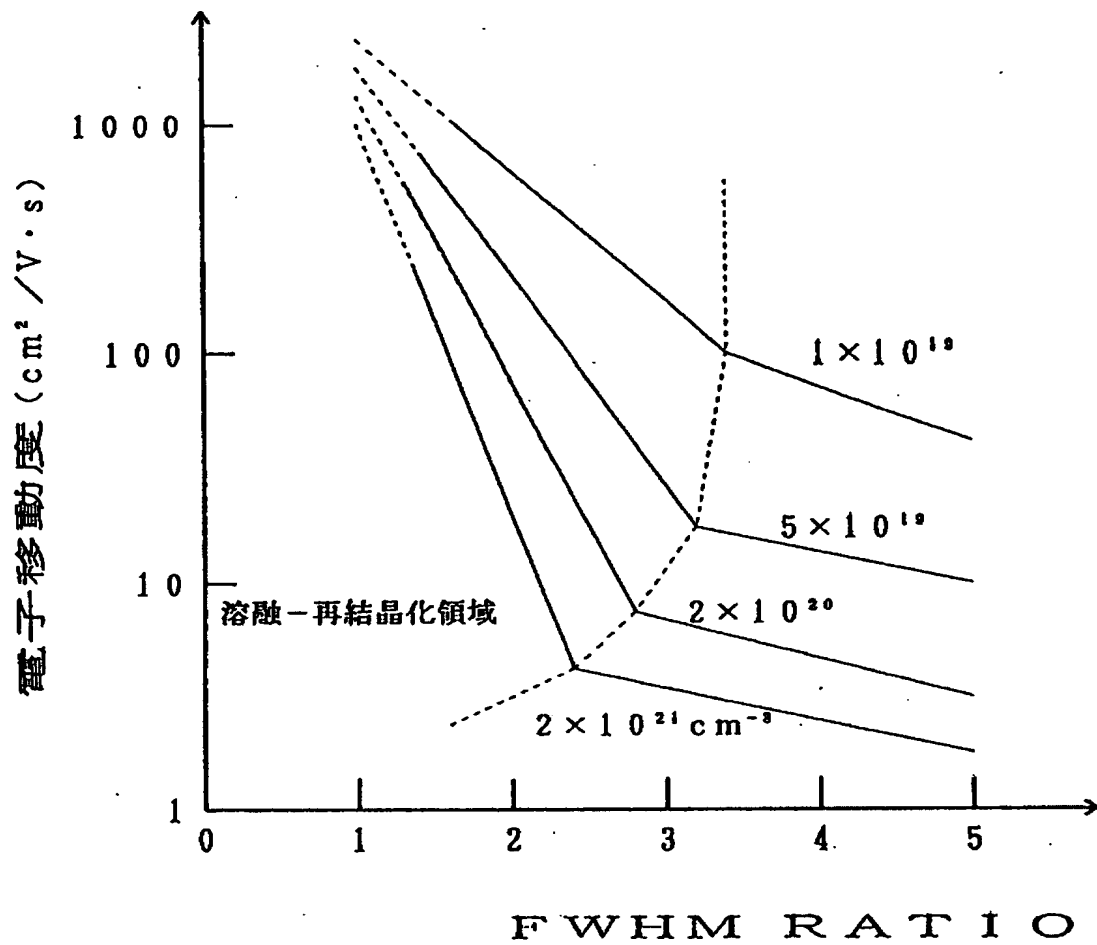
【図1】



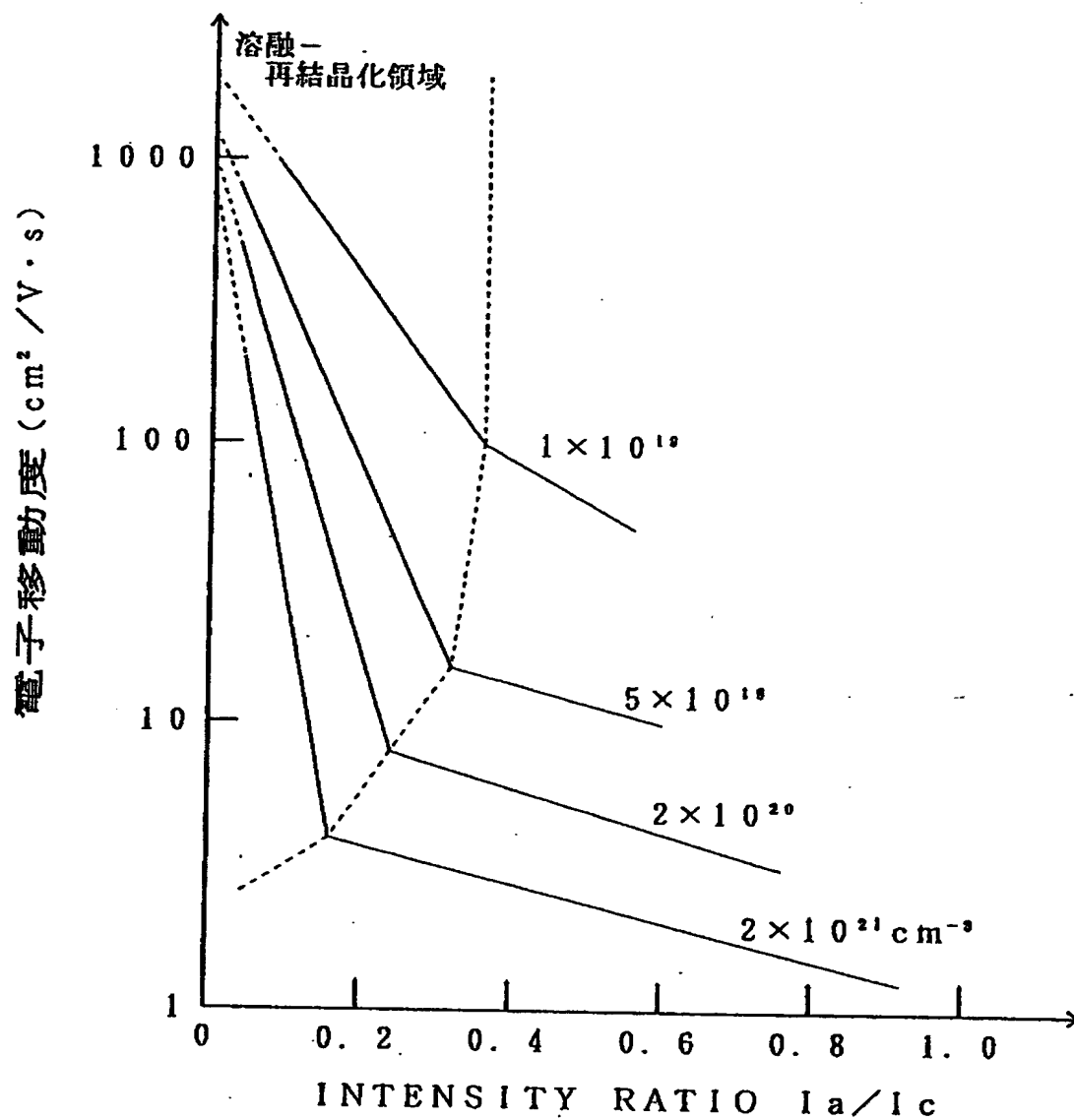
【図2】



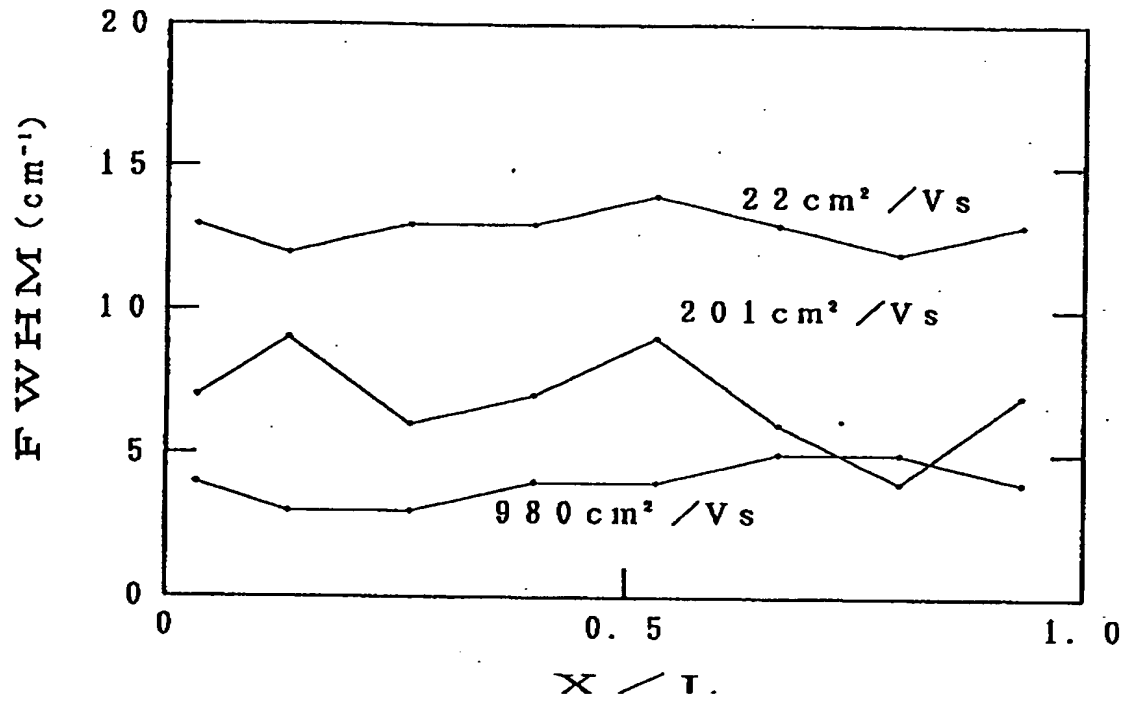
【図3】



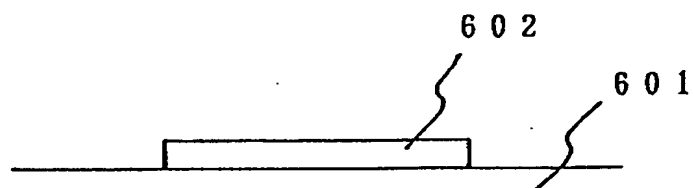
【图4】



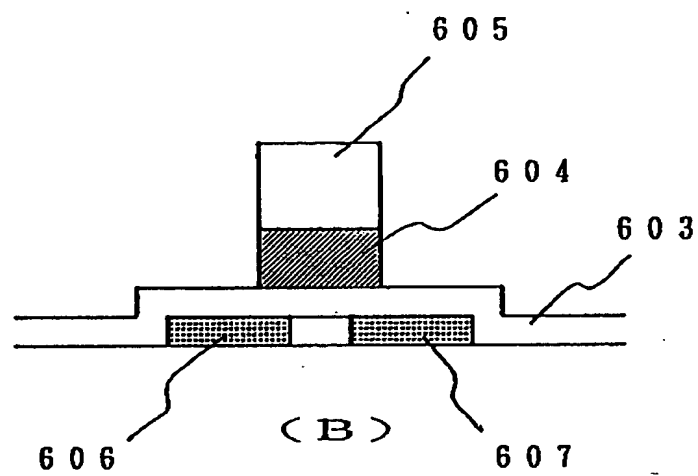
【图5】



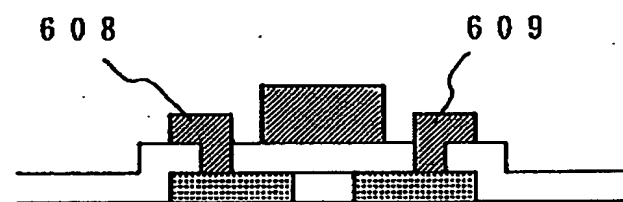
【図6】



(A)



(B)



(C)

【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 本発明は、信頼性、電気的特性に優れた半導体材料、特に膜状に形成される半導体材料を提供することを目的とする。

【構成】 レーザーアニールによってアモルファス半導体を改質して作製された、酸素、窒素、炭素の濃度が、いずれも  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下、望ましくは  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下である半導体材料。

【選択図】 図6



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000153878]

1. 変更年月日	1990年 8月17日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県厚木市長谷398番地
氏 名	株式会社半導体エネルギー研究所

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re PATENT application of: )  
Shūnpei Yamazaki et al. )  
Serial No. 08/396,780 )  
Filed: March 1, 1995 )  
For: SEMICONDUCTOR MATERIAL AND )  
METHOD FOR FORMING THE SAME )  
AND THIN FILM TRANSISTOR )

## VERIFICATION OF TRANSLATION

Honorable commissioner of patents and Trademarks  
Washington, D.C. 20231

Sir:

I, Ikuko Noda, 202, 1405, Nurumizu, Atsugi-shi, Kanagawa-ken 243  
Japan, a translator, herewith declare:

that I am well acquainted with both the Japanese and English Languages;

that I am the translator of the attached translation of the Japanese

Patent Application No. 3-80799 filed on March 18, 1991; and

that to the best of my knowledge and belief the following is a true and correct translation of the Japanese Patent Application No. 3-80799 filed on March 18, 1991.

I further declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing thereon.

Date: this 19th day of September, 1995

Ikuko Noda

Name: Ikuko Noda

[Name of Document]	Patent Application	
[Reference Number]	P001858-04	
[Filing Date]	March 18, 1991	
[Attention]	Commissioner, Patent Office	
[International Patent Classification]	H01L 29/00	
[Title of Invention]	SEMICONDUCTOR MATERIAL AND METHOD FOR FORMING THE SAME AND THIN FILM TRANSISTOR	
[Number of Claims]	7	
[Inventor]		
[Address]	398, Hase, Atsugi-shi, Kanagawa-ken c/o Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.	
[Name]	Shunpei Yamazaki	
[Inventor]		
[Address]	398, Hase, Atsugi-shi, Kanagawa-ken c/o Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.	
[Name]	Hongyong Zhang	
[Inventor]		
[Address]	398, Hase, Atsugi-shi, Kanagawa-ken c/o Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.	
[Name]	Naoto Kusumoto	
[Inventor]		
[Address]	398, Hase, Atsugi-shi, Kanagawa-ken c/o Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.	
[Name]	Yasuhiko Takemura	
[Applicant]		
[Identification Number]	000153878	
[Post Number]	243	
[Address]	398, Hase, Atsugi-shi, Kanagawa-ken c/o Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.	
[Name]	Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.	
[Representative]	Shunpei Yamazaki	
[List of Attachment]		
[Attachment]	Specification	1
[Attachment]	Drawing	1
[Attachment]	Abstract	1

[NAME OF DOCUMENT] Specification

[TITLE OF THE INVENTION] SEMICONDUCTOR MATERIAL AND METHOD FOR FORMING THE SAME AND THIN FILM TRANSISTOR

[WHAT IS CLAIMED IS: ]

5 [Claim 1] A semiconductor material produced by a process comprising the step of:

melting a noncrystal silicon film containing therein carbon, nitride, and oxygen at a concentration of  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  or less, preferably,  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , respectively by irradiating said noncrystal silicon film with a laser beam or a  
10 light equivalent to the laser beam to crystallize said noncrystal silicon film.

[Claim 2] The semiconductor material of claim 1 wherein said light comprises excimer laser pulse.

[Claim 3] The semiconductor material of claim 1 wherein said process further comprises the step of subjecting the semiconductor material to thermal  
15 treatment in an atmosphere comprising hydrogen after the irradiation.

[Claim 4] A method for forming a semiconductor material comprising the step of:

forming a noncrystal silicon film containing therein carbon, nitride, and oxygen at a concentration of  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  or less, preferably,  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$   
20 respectively;  
and

melting said noncrystal silicon film by irradiating said film with a laser beam or a light equivalent to the laser beam to crystallize the noncrystal semiconductor into a crystallized semiconductor.

25 [Claim 5] A method for forming a semiconductor material comprising the step of:

forming a noncrystal silicon film containing therein carbon, nitride, and oxygen at a concentration of  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  or less, preferably,  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  respectively;

30 forming a protective film comprising silicon oxide, silicon nitride, and silicon carbide on the silicon film;  
and

melting said noncrystal silicon film by irradiating said film with a laser beam or a light equivalent to the laser beam through the protective film to

crystallize the noncrystal semiconductor into a crystallized semiconductor.

[Claim 6] The method of claim 5 wherein the protective film having the formula of  $\text{SiN}_x\text{O}_y\text{C}_z$  (wherein  $0 \leq x \leq 4/3$ ,  $0 \leq y \leq 2$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 < 3x + 2y + 4z \leq 4$ ) transmits a laser beam or a light equivalent to the laser beam.

5 [Claim 7] A method for forming a semiconductor material comprising the step of:

forming a noncrystal silicon film containing therein carbon, nitride, and oxygen at a concentration of  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  or less, preferably,  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  respectively;

10 melting said noncrystal silicon film by irradiating said film with a laser beam or a light equivalent to the laser beam to crystallize the noncrystal semiconductor into a crystallized semiconductor;  
and

15 600 °C in an atmosphere comprising hydrogen after said melting step.

#### [DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

#### [FIELD FOR INDUSTRIAL USE]

20 The present invention relates to semiconductor materials which mainly contains silicon. In particular, the present invention aims at promoting the properties of thin film silicon semiconductor materials. By utilizing the semiconductor materials in accordance with the present invention, it is possible to produce thin film semiconductor devices (such as thin film transistors improved the properties).

#### [DESCRIPTION OF THE PRIOR ART]

25 Non-crystalline semiconductor materials (so-called amorphous semiconductors) and polycrystalline semiconductor materials have been used for producing thin film semiconductor devices such as thin film field effect transistors and the like. The term "amorphous" signifies not only the materials having a disordering in the atomic level, but also includes those  
30 having a short range ordering for a distance of about several nanometers. Concretely, "amorphous" includes silicon materials having an electron mobility of  $10 \text{ cm}^2/\text{V s}$  or lower and materials having a career mobility

lowered to 1 % or less of the intrinsic carrier mobility of the corresponding semiconductor materials. Therefore, in general, materials consisting of fine crystal aggregates of about 10 nm which are known as microcrystals or semiamorphous materials are referred to hereinafter as amorphous.

5 When the amorphous semiconductor (such as amorphous silicon and amorphous germanium) is utilized in the fabrication of a semiconductor device, the process can be conducted at a relatively low temperature of 400 °C or lower. Therefore, much attention is paid to a process using an amorphous semiconductor, because such a process is regarded as a promising  
10 one for liquid crystal displays and the like, to which a high temperature process cannot be applied.

However, a pure amorphous semiconductor has extremely low carrier mobility (electron mobility and hole mobility). Therefore, the pure amorphous semiconductors are rarely applied as they are, for example, to  
15 channel-forming region of thin film transistor (TFT). In general, these amorphous semiconductor materials are irradiated of a high energy beam such as a laser beam or a light emitted from a xenon lamp, so that they may be molten to recrystallization and thereby modified into a crystalline semiconductor material having an improved carrier mobility. (The process  
20 is referred to hereinafter as "laser annealing". It should be noted, however, that the high energy beam not necessary be a laser beam, and included in the high intensity beam is, for example, a powerful light emitted from a flash lamp which has a similar effect to the laser beam irradiation. )

However, the carrier mobility of semiconductor materials obtained by  
25 laser annealing is lower than that of single crystalline semiconductor materials. For example, in the case of a silicon film, the highest reported electron mobility is 20 cm<sup>2</sup>/V s, which is one seventh of the electron mobility of a single crystalline silicon, 1350 cm<sup>2</sup>/V s. The property (mainly mobility) of semiconductor materials which is obtained by the laser  
30 annealing is poor in reproduction, and also the mobility values over the single film scatter. Those disadvantages lead to a low product yield of semiconductor devices when a plurality of elements are fabricated on a single plane.

### 35 [PROBLEMS THE PRESENT INVENTION INTENDS TO SOLVE]

An object of the present invention is to improve the property of thin

film semiconductor materials generally obtained by the laser annealing, which are not practically utilized since the mobility values of them are extremely low in contrast with those of single crystal semiconductor materials and suffers poor in reproduction. That is, an object of the present invention is to provide a thin film semiconductor material having a high mobility and a process for fabricating the same with excellent reproduction.

#### [MEANS TO SOLVE THE PROBLEM]

Raman spectroscopy is an effective method for evaluating the crystallinity of a material, and it has been used with the purpose of quantitatively evaluating the crystallinity of a semiconductor film fabricated by a laser annealing process. In the study on the laser annealing process, the present inventors found that these values such as the center wavenumber, the width and the height of the Raman peak of a laser annealed semiconductor film have a close relationship with the properties of the semiconductor film.

For example, the Raman peak exists at  $521\text{ cm}^{-1}$  for a single crystal silicon. The Raman peak of a laser-annealed silicon film is observed to shift to a shorter wavenumber (long wavelength). It is also found that the center wavenumber of this Raman peak is strongly correlated with the carrier mobility of produced thin film semiconductor.

Referring to Fig. 1, an example which illustrates the relationship above is explained. The amorphous silicon film is produced by the laser anneal process. Fig. 1 relates the center wavenumber of the Raman peak (axis of abscissa) to the electron mobility of the film (axis of ordinate). The electron mobility is obtained by measuring the capacitance-voltage (C-V) characteristics on a TFT having fabricated from the silicon film. From Fig. 1, it can be seen that the electron mobility for those having a Raman peak center of  $515\text{ cm}^{-1}$  or higher behave quite differently from the mobilities of those having a Raman peak center below  $515\text{ cm}^{-1}$ . More specifically, the Raman peak center is more sensitive to change in electron mobility in the peak center wavenumber region of  $515\text{ cm}^{-1}$  or shorter, in contrast, when the peak center wavenumber region is beyond  $515\text{ cm}^{-1}$ , electron mobility rapidly increases as Raman peak center shifts to higher wavenumber.

This phenomena is clearly an evidence of the presence of two phases. According to the study of the present inventors, the phase observed with a



Raman peak at  $515\text{ cm}^{-1}$  or lower is assumed as a phase which has achieved atomic ordering in the solid phase without undergoing melting, whereas the phase having a Raman peak of  $515\text{ cm}^{-1}$  or higher is assumably a phase having solidified from a liquid phase which has once experienced melting by laser annealing.

The center wavenumber of the Raman peak is not more than that of single crystal silicon,  $521\text{ cm}^{-1}$ , and the highest observed electron mobility is about  $200\text{ cm}^2/\text{V s}$ .

In the course of the study for improving the mobility, the present inventors then found that oxygen, nitrogen, and carbon atoms incorporated in the film greatly influence the mobility.

The number of both nitrogen and oxygen atoms which investigated in the film are negligible amounts, however, the number of oxygen atoms present at the central portion of the film is about  $2 \times 10^{21}\text{ cm}^{-3}$ . Then, the number of oxygen atoms in the film is decreased to see the change of the relation between the Raman peak, center and the electron mobility.

The concentration of foreign elements such as oxygen, nitrogen, and carbon, is referred hereinafter to the concentration of those elements at the central portion of the film.

The concentration of those elements in the portion near the substrate or at the vicinity of the surface is extremely high. The elements in those portions are believed to have little influence in the carrier mobility which is to be considered in the present invention. In general, within a film, the lowest portion in concentration of those foreign elements exists at the central portion of the film. Moreover, it is believed that the central portion of the film plays an important role in a semiconductor device such as a field effect transistor. From above-mentioned reasons, a concentration of a foreign element referred simply in the present specification signifies the concentration at the central portion of the film.

The influence of oxygen concentration on the relation is illustrated in Fig. 2. Obviously, the electron mobility is significantly improved by reducing the concentration of the oxygen. A similar tendency is observed for both carbon and nitrogen. As an explanation for the results obtained above, the present inventors propose two mechanisms as follows. In the case of laser annealing a film containing oxygen atoms at a high concentration, the portions which is small amount of oxygen atoms serve as crystal nuclei to effect crystal growth during the melting and recrystallization of the film.

The oxygen atoms incorporated into the film are driven to the periphery as the crystal grow, and are precipitated at the grain boundaries. Thus, the film as a whole which results from such a process is lowered in mobility due to the barrier created at the grain boundaries. Another possible explanation the present inventors propose is that the oxygen atoms or the areas rich in oxygen concentration (in general, those areas are believed to have a higher melting temperature) function as crystal nuclei to effect crystal growth. Accordingly, in the case of increasing population of the oxygen atoms, the size of the individual crystals becomes smaller because a lot of crystal nuclei generate. This leads to a lower crystallinity and a lower mobility.

At any rate, extremely electron mobility can be obtained by decreasing the oxygen concentration in the film by laser annealing. For example, an electron mobility as high as  $1000 \text{ cm}^2/\text{V s}$  is obtained by controlling the oxygen concentration to  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Similar effects are obtained by lowering the concentration of nitrogen and carbon atoms as well. Also, a similar tendency is observed on hole mobilities.

Furthermore, in the case of both high concentration and low concentration of oxygen, the curve relating the electron mobility to the Raman peak position shows typically a knickpoint as in the case of Fig. 1. The present inventors call the region at the right side of the broken lines in Fig. 2 melting and recrystallization region. This is because a film is surmised that it has undergone melting and recrystallization upon laser annealing. In the melting and recrystallization region, a high mobility is obtained.

The present inventors found that another similar tendency is observed on the full band width at half maximum (FWHM) of Raman peak. The relation is shown in Fig. 3. Axis of abscissa in Fig. 3 is the full band width at half maximum ratio (FWHM RATIO), which is defined herein as a ratio. The FWHM of a Raman peak obtained on a laser-annealed film is divided by that obtained on a single crystal silicon. It may be considered that smaller FWHM RATIO closer to 1 represents a film having a structure similar to that of a single crystal silicon. Referring to Fig. 3, if films have the same oxygen concentration, it can be seen that the FWHM RATIO becomes closer to 1 with increasing electron mobility. Also, as is the case above in the relation between the mobility and the Raman peak center, the electron mobility increased with lowering the oxygen concentration in the film. A similar tendency is observed on the individual effect of carbon and nitrogen concentrations. That is, a higher electron mobility is obtained with

decreasing concentration of foreign atoms. Moreover, the similar tendency is observed for hole mobilities. The present inventors consider the region at the left side of the broken lines in Fig. 3 as melting and recrystallization region.

5 Furthermore, the present inventors found that the electron mobility can be intimately correlated with the peak intensity of a peak assigned to the amorphous component within the film. Fig. 4 is a graph showing INTENSITY  
10 RATIO, Raman peak intensity,  $I_a$  (of the peak at a wavenumber of about 480  $\text{cm}^{-1}$ ) the amorphous component of the laser annealed silicon films is divided by Raman peak  $I_c$  (of the peak at a wavenumber of about 521  $\text{cm}^{-1}$ ) of single  
15 crystal silicon. Referring to INTENSITY RATIO, if films have the same oxygen concentration, INTENSITY RATIO is small. That is, the electron mobility is higher for films containing less amorphous component of the films electron. Furthermore, the electron mobility increased with decreasing oxygen  
20 concentration of the film. A similar tendency is observed on the individual effect of nitrogen and carbon concentration. The similar tendency is observed for hole mobility. As the same with Fig. 2 and Fig. 3, the present inventors consider the region at the left side of the broken lines in Fig. 4 as melting and recrystallization region.

25 In addition, the present inventors experiential obtained that higher carrier mobility with increasing intensity of Raman peaks, and the Raman peak intensity is higher for films having lower concentrations of oxygen, nitrogen, and carbon.

Conclusively, from the above description, a higher carrier mobility can  
30 be obtained by decreasing the amounts of oxygen, nitrogen, and carbon incorporated into the film. In particularly, the present inventors found that a high electron mobility can be obtained by reducing concentration of each of the foreign atoms to  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  or lower, more preferably to  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  or less, for example, said electron mobility being as high as  $1000 \text{ cm}^2/\text{V s}$   
35 for a silicon film. The present inventors found that this high electron mobility can be ameliorated further to a value near to the carrier mobility of a single crystal semiconductor can be obtained by decreasing concentrations of the elements, and also that the reproducibility of this high mobility can be improved. In addition, a hole mobility of from 300 to 500  $\text{cm}^2/\text{V s}$  is  
35 obtained by a similar process.

However, it is difficult to control the concentration of the foreign atoms to a value as low as  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , even if the laser annealing are to be

carried out under an extremely high vacuum to a film containing the atoms at a very low concentration ( $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  or lower). This is because the oxygen gas, nitrogen gas, water molecules, carbon dioxide gas, etc. , are trapped into a film during laser annealing. Otherwise, it is presumably due to the presence of a gas having adsorbed on the surface of the film, which is then trapped into the film during the laser annealing.

To avoid these difficulties, a particular fabrication process is required. One of such processes is to first cover the surface of an amorphous semiconductor containing the foreign atoms of oxygen, nitrogen, and carbon at an extremely low concentration, for example,  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  or lower to fabricate a protective film such as of silicon oxide, silicon nitride, and silicon carbide, and then laser annealing the film under a high vacuum (a pressure of  $10^{-4}$  torr or lower). Such a process enables a semiconductor film having very high mobility, with extremely low concentrations for oxygen, nitrogen, carbon. For example, a silicon film having an electron mobility of  $1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  is obtained with each of the concentrations of carbon, nitrogen, oxygen being controlled to  $1 \times 10^{15} \text{ atoms cm}^{-3}$  or lower.

When the protective films, such as of silicon oxide, silicon nitride, and silicon carbide, can be favorably deposited on the surface of an amorphous semiconductor film, a preferred process comprises, for example, depositing an amorphous semiconductor film in a chamber equipped with a single vacuum apparatus, using a chemical vapor deposition (CVD) process or a sputtering process, and the like. Then, in the same chamber, continuously depositing the protective film while maintaining the same previous atmosphere or by once evacuating the chamber to an extreme vacuum and then controlling the atmosphere to a one proper for the film deposition. However, to further improve the yield, the reproducibility, and the reliability of the products, it is preferred that independent chambers are provided so that the films are deposited separately therein, and that the amorphous film once deposited in a particular chamber is transferred to another chamber while maintaining the high vacuum. The selection of a particular film deposition process depends on the plant and equipment investment. At any rate, the important points to be assured are to sufficiently reduce the amount of oxygen, nitrogen, and carbon in the amorphous semiconductor film and to avoid adsorption of gases on the interface of the amorphous semiconductor film and a silicon nitride protective film. For example, when a high purity amorphous semiconductor film is deposited on a silicon nitride

film, if the amorphous film are to be once exposed to the atmosphere, in general, such an amorphous film would yield a low carrier mobility even after laser annealing, and moreover, the probability to obtain a high mobility would be very low. This is believed due to the gas adsorbed on the surface of the amorphous semiconductor film which later diffuse into the film at the laser annealing process.

The protective film may be made from any material capable of transmitting a laser beam, and usable are silicon oxide, silicon nitride, silicon carbide, and a material comprising a mixture thereof and represented by the chemical formula  $\text{SiN}_x\text{O}_y\text{C}_z$  (where,  $0 \leq x \leq 4/3$ ;  $0 \leq y \leq 2$ ;  $0 \leq z \leq 1$ ; and  $0 \leq 3x + 2y + 4z \leq 4$ ). Preferably, the thickness of the film is in the range of from 50 to 1000 nm.

In the present invention, it is shown that a semiconductor film having a high carrier mobility can be obtained by reducing the concentration of oxygen, nitrogen, and carbon of the amorphous semiconductor film and during the laser annealing process; thus, those values, such as electron mobility or hole mobility are an average value of channel forming area and fail to give the individual mobilities at particular minute portions within the channel-forming area. However, referring to Fig.1 to 4 of the present invention and related description, it is elucidated that the carrier mobility can be univocally defined from the parameter such as the wavenumber of the Raman peak center, the FWHM of the Raman peak, and the intensity of the Raman peak attributed to the amorphous content in contrast to that of the whole Raman peak. Therefore, by the information available from Raman spectroscopy, it is possible to approximately obtain the mobility of a minute area to which a direct measurement cannot be applied.

Fig. 5 is a graph showing FWHM of the Raman peak for each position of channel forming areas formed by laser annealing of field effect transistors whose electron mobilities are found 22  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ , 201  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ , and 980  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ . Referring to Fig. 5, the axis of abscissa is the position of the channel forming area. L shows the channel length of 100  $\mu\text{m}$  and X shows the coordinate of the channel forming area. Thus,  $X/L=0$  corresponds to the boundary between the channel-forming area and the source area,  $X/L=1$  represents the boundary between the channel forming area and the drain area, and  $X/L=0.5$  indicates the center of channel forming area.

It can be seen from Fig. 5 that the field effect transistor having an electron mobility of 22  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  has a large FWHM with little fluctuation. The

data is in agreement with the previous observations of the present inventors referring to Fig. 3, i.e. , that the crystallinity approaches to that thereby the electron mobility is increased with reducing FWHM. These data show, in addition, that the positional variation in FWHM (dependence of FWHM on position) is low and hence a uniform acrstalklinity is obtained over the whole film. The film yielded an oxygen concentration of about  $8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , and it is assumed that it dose not undergo melting during laser annealing.

On the other hand, the field effect transistor having an electron mobility of  $201 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  also yields an oxygen concentration of  $8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  . As shown in Fig. 5, the FWHM is lowered over the whole area, and is largely dependent on the position. Moreover, some points yielded FWHM values comparable to, or even lower than those of the channel-forming area having an electron mobility of  $980 \text{ cm}^2/\text{V s}$ . A low FWHM is suggestive of a high electron mobility at that point. That means that a localized portion having a high crystallinity equal to that of a single crystal silicon is present. However, from the viewpoint of mass production as devices, such a material having large local fluctuation is not favorable despite a high mobility.

The field effect transistor having an electron mobility of  $980 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  yields an oxygen concentration of about  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , which is considerably lower than those of two above. From Fig. 5, it can be seen that the FWHM is lowered over the whole area, and is largely dependent on the position. That is suggestive of a high electron mobility over the whole area and that it is composed of a material having a high crystallinity equal to that of a single crystal silicon. It is suitable for mass production to be used for devices.

To obtain high carrier mobility, not only the concentration of the foreign atoms of the amorphous semiconductor film should be lowered but also the condition for the laser annealing must be optimized as mentioned above. The condition for laser annealing vary depending on the operating condition of the laser (such as whether the laser is operated in a continuous or in a pulsed mode, the repetition cycle, beam intensity, wavelength, and the coating ). Therefore, the condition is not necessarily decided. The laser to be used is ultraviolet-emitting lasers such as the various types of excimer lasers, and lasers emitting light in the visible and infrared regions, such as a YAG laser. A suitable laser should be selected depending on the thickness of the film to be laser-annealed. That is, in silicon or germanium materials, the laser cannot be achieved at deep portion and is effected at relatively shallow portions on the surface, because the materials have a short absorption length

for UV light. On the other hand, because those materials have a longer absorption length for a light in the visible and infrared regions, such a beam penetrate relatively deep portions. Thus, it is possible to obtain a laser-annealed portion only at the vicinity of the film surface by properly selecting the thickness of the film and the type of the laser. Anyway, a high carrier mobility can be obtained by selecting such as laser wavelength and intensity, so that melting and recrystallization may occur on the film. To sufficiently effect melting, the temperature of the portion annealed by laser should be maintained at not lower than the melting point of the semiconductor under process for a long duration. Therefore, in the case of melting silicon, it requires heating to 1400 °C or higher under the atmospheric pressure. In the case of melting germanium, it requires heating to 1000 °C or higher under the atmospheric pressure. However, for example, in an extremely short period of 10 nsec as practiced in excimer lasers, a temperature as high as 2000 °C or even higher is achieved instantaneously and spectroscopically observed. Such a high temperature dose not always cause melting of the film. Therefore, there is no sense in the definition of the temperature.

In addition, it is effective to anneal of a laser-annealed semiconductor film in hydrogen gas atmosphere at a temperature of from 200 to 600 °C for a duration of from 10 minutes to 6 hours in order to obtain a high carrier mobility at an improved reproducibility. This is presumably due to the formation of many dangling bonds at the interatomic bonding sites within the semiconductor during the laser annealing, which is effected simultaneously with the crystallization. Such dangling bonds then function as barrier to the carriers. If a considerable amount of oxygen, nitrogen, and carbon atoms are to be incorporated in the semiconductor, those foreign atoms may enter into the interstices of such dangling bonds. However, when the concentrations of oxygen, nitrogen, and carbon are extremely low according to the present invention, the dangling bonds remain as they are and therefore require a further annealing in hydrogen atmosphere after the laser annealing.

[EXAMPLE]

[EXAMPLE 1]

A planar TFT is fabricated and the electric characteristics thereof are evaluated. Referring to Fig. 6, the fabrication process is described. First, an

amorphous silicon film having a thickness of about 100 nm deposited by a conventional RF sputtering process. In the sputtering process, quartz 601 is used as a substrate, a substrate temperature is 150 °C, an atmosphere consists of substantially 100 % argon, and a pressure is 0.5 Pascal (Pa). The concentration of argon is 99.99 % or higher, without adding other gases such as hydrogen intentionally. The sputtering is conducted at a power input of 200 W and an RF frequency of 13.56 MHz. Thereafter, the amorphous silicon film is etched into a 100  $\mu$ m x 500  $\mu$ m rectangular to obtain an amorphous silicon film 602.

The concentrations of the oxygen, nitrogen, and carbon are measured by secondary ion mass spectroscopy (SIMS) to be respectively  $10^{19}$  cm<sup>-3</sup> or less.

The film is then placed in a vacuum vessel controlled to a vacuum of 10<sup>-5</sup> Torr for laser annealing. An excimer laser beam (a KrF excimer laser, a wavelength of 248 nm, pulse duration of 10 nsec, an irradiation energy of 200 mJ, and a pulse repetition of 50 shots) is irradiated to the film through the quartz window which to effect laser annealing to the film.

Moreover, a gate insulating film 603 having a thickness of about 100 nm is deposited by sputtering in an oxygen atmosphere. The film deposition is conducted at a substrate temperature of 150 °C and an RF (13.56 MHz) power input of 400 W. The atmosphere thereof is substantially oxygen, and no other gas is intentionally added. The concentration of oxygen gas is of 99.9 % or higher purity, and the pressure thereof is 0.5 Pa.

Then, an aluminum film (a 200 nm thick) is deposited by a known vacuum deposition process, and is further subjected to a conventional dry etching process to remove the unnecessary portion to obtain a gate electrode 604. The width of the gate electrode is 100  $\mu$ m. At this point, photoresist 605 used in the dry etching process is left on the gate electrode.

Then, boron ions of  $10^{14}$  cm<sup>-2</sup> are doped to the whole structure other than the gate electrode by ion implantation. The gate electrode and the photoresist thereon are utilized as a mask to avoid doping of boron ions to the portion under the gate. In this process, impurity area, that is, a source area 606 and a drain area 607 are obtained in the silicon film. The resulting structure is given in Fig. 6.

Furthermore, a whole substrate is placed in a vacuum vessel. Laser annealing is operated by irradiating an excimer laser beam (a KrF excimer laser, a wavelength of 248 nm, pulse duration of 10 nsec, an irradiation energy of 100 mJ, and a pulse repetition of 50 shots). The impurity areas



which are made amorphous by the ion doping are recrystallized.

Then, thermal annealing is conducted in an atmosphere of hydrogen. The substrate is placed in a chamber equipped with a vacuum-evacuating means. The chamber is first evacuated to a vacuum of  $10^{-6}$  Torr by using a  
5 turbo molecular pump. This state is maintained for 30 minutes, and then a purity hydrogen gas of 99.99 % or higher is introduced into the chamber until the pressure is recovered to 100 Torr. The substrate is annealed at 300 °C for 60 minutes. The vessel is once evacuated to remove the adhered  
10 gases, water, and the like from the film because it had been known experientially that if the thermal annealing is conducted in the condition that they are left on the films, a high mobility with reproducibility cannot be obtained.

Finally, a silicon oxide film (a 100 nm thick) which exists on the top of the source and drain areas is perforated to form the aluminum electrodes  
15 608 and 609. As a result of the above mentioned process, a field effect transistor is obtained.

According to the measurement of C-V characteristics on this field effect transistor, an electron mobility for the channel forming area is  $980 \text{ cm}^2/\text{V s}$ , and the threshold voltage is 4.9 V. The concentrations of oxygen, nitrogen  
20 and carbon in the channel forming area are each measured by SIMS to be  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  or lower.

#### [EXAMPLE 2]

A planar TFT is fabricated and the electric characteristics thereof are  
25 evaluated. First, an amorphous silicon film containing phosphorus at a concentration of  $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  is deposited to a thickness of about 100 nm by a conventional RF sputtering process. The amorphous silicon film having this thickness can be wholly annealed by a KrF laser beam (a wavelength of 248 nm). In the sputtering process, quartz is used as a substrate, a  
30 substrate temperature is 150 °C, an atmosphere consists of substantially 100 % of argon, and a pressure is 0.5 Pascal (Pa). The concentration of argon is 99.99 % or higher, without adding other gases such as hydrogen intentionally. The sputtering is conducted at a power input of 200 W and an RF frequency of 13.56 MHz. Thereafter, the amorphous silicon film is etched  
35 into a  $100 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$  rectangular.

The concentrations of the oxygen, nitrogen, and carbon are measured by secondary ion mass spectroscopy (SIMS) to be respectively  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  or less.

Moreover, a gate insulating film having a thickness of about 100 nm is deposited by sputtering in an oxygen atmosphere. The film deposition is conducted at a substrate temperature of 150 °C and an RF (13.56 MHz) power input of 400 W. The atmosphere is substantially oxygen, and no other gas is intentionally added. The concentration of oxygen gas is 99.9 % or higher, and the pressure thereof is 0.5 Pa.

Then, an aluminum film (a 200 nm thick) is deposited by a known vacuum deposition process, and is further subjected to a conventional dry etching process to remove the unnecessary portion to obtain a gate electrode. The width of the gate electrode is 100  $\mu$ m. At this point, photoresist used in the dry etching process is left on the gate electrode.

Then, boron ions of  $10^{14}$  cm<sup>-2</sup> are doped to the whole structure other than the gate electrode by ion implantation. The gate electrode and the photoresist thereon are utilized as a mask to avoid doping of boron ions to the portion under the gate. In this process, impurity areas, that is, a source area and a drain area are obtained in the silicon film.

Furthermore, a whole substrate is placed in a vacuum vessel. Laser annealing is operated by irradiating an excimer laser beam (a KrF excimer laser, a wavelength of 248 nm, pulse duration of 10 nsec, an irradiation energy of 100 mJ, and a pulse repetition of 50 shots) from the back of the substrate. In this process, the amorphous silicon film is crystallized. This method is different from that of Example 1, that is, recrystallization of both the source area or the drain area and the channel forming area is conducted at the same time. Therefore, a favorable boundary with a continuous crystallinity can be obtained with less defects as compared with the process of Example 1 in which a lot of defects are found to generate in the boundary between the source or drain area and the channel forming area.

Then, thermal annealing is conducted in an atmosphere of hydrogen. The substrate is placed in a chamber equipped with a vacuum-evacuating means. The chamber is first evacuated to a vacuum of  $10^{-6}$  Torr by using a turbo molecular pump. This state is maintained for 30 minutes, and then a purity hydrogen gas of 99.99 % or higher is introduced into the chamber until the pressure is recovered to 100 Torr. The substrate is annealed at 300 °C for 60 minutes. The vessel is once evacuated to remove the adhered gases, water, and the like from the film because it had been known experientially that a high mobility with reproducibility cannot be obtained for the films having thermally annealed with those impurities being adhered

thereto.

Finally, a silicon oxide film (a 100 nm thick) which exists on the top of the source and drain areas is perforated to form the aluminum electrodes. As a result of the above mentioned process, a field effect transistor is obtained.

According to the measurement of C-V characteristics on this field effect transistor, an electron mobility for the channel forming area is  $980 \text{ cm}^2/\text{V s}$ , and the threshold voltage is 3.9 V. The threshold voltage is improved (lower) as compared with that of Example 1 because both the impurity areas and the channel forming area are crystallized uniformly at the same time by laser annealing from the back. Furthermore, the drain current ratio at the ON/OFF of the gate voltage is  $5 \times 10^6$ .

The concentrations of oxygen, nitrogen and carbon in the channel forming area of the field effect transistor are each measured by SIMS to be  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  or lower. By the Raman spectroscopy, the channel forming area is found that the center wavenumber of the Raman peak is  $520 \text{ cm}^{-1}$  and the FWHM of the Raman peak is  $4.5 \text{ cm}^{-1}$ . The presence of a once melted and recrystallized silicon is evidenced by those results.

#### [Example 3]

A planar TFT is fabricated and the electric characteristics thereof are evaluated. First, an amorphous silicon film having a thickness of about 100 nm and a silicon nitride film having a thickness of 10 nm thereon are continuously deposited on a quartz substrate coated with a silicon nitride film having a thickness of 10 nm by using a film-deposition apparatus having two chambers. The amorphous silicon film is deposited by a conventional sputtering method, and the silicon nitride film is deposited by a glow-discharge plasma chemical vapor deposition (CVD).

At first, the substrate is set in a first pre-chamber which is heated to  $200^\circ\text{C}$  and evacuated to a pressure of  $10^{-6}$  Torr or lower. The state is maintained for 1 hour. Subsequently, an air-tight first chamber, which is constantly controlled to a pressure of  $10^{-4}$  Torr or lower except for the case of film deposition, is evacuated to  $10^{-6}$  Torr. The substrate is transferred from the first pre-chamber to the first chamber and set therein, at which point the chamber is evacuated to  $10^{-6}$  Torr or lower while maintaining the substrate and the target to a temperature of  $200^\circ\text{C}$  for a duration of 1 hour. Then, argon gas is introduced into the chamber to generate an RF plasma for

film deposition by sputtering. A 99.9999 % or higher purity silicon target containing 1 ppm of phosphorus is used for the target. The film deposition is conducted with the substrate temperature of 150 °C, in an atmosphere containing substantially of 100 % argon gas at a pressure of  $5 \times 10^{-2}$  Torr. No  
5 gases, such as hydrogen, are added to argon intentionally. The concentration of argon gas used herein is 99.9999 % or higher purity. The sputtering is operated at an input power of 200 W and an RF frequency of 13.56 MHz.

After completion of the film deposition, the RF discharge is cut off, and while evacuating the first chamber to a vacuum of  $10^{-6}$  Torr, air-tight second  
10 pre-chamber, which is provided between the first and second chambers and is constantly maintained to a pressure of  $10^{-5}$  Torr or lower, is vacuum-evacuated to  $10^{-6}$  Torr, so that the substrate may be transferred therein from the first chamber. Then, an air-tight second chamber, which is always  
15 maintained at a pressure of  $10^{-4}$  Torr or lower except for the case of carrying out a film deposition, is evacuated to  $10^{-6}$  Torr to set therein the substrate having transferred from the second pre-chamber. While maintaining the substrate and the target to a temperature of 200 °C in the second chamber, the chamber is evacuated to maintain the substrate under a pressure of  $10^{-6}$  Torr or lower for 1 hour.

20 Then, a gas mixture diluted with hydrogen and comprising a 99.9999 % or higher purity ammonia gas and disilane ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) gas at a ratio of 3:2 is introduced in the second chamber to control the overall pressure to  $10^{-1}$  Torr. An RF current is applied to the chamber to generate a plasma therein, so that a silicon nitride film might be deposited on the substrate. The power  
25 input is 200 W, at a frequency of 13.56 MHz.

After completion of the film deposition, the RF discharge is cut off. While evacuating the second chamber to  $10^{-6}$  Torr, a third pre-chamber, which is provided at one side of the second chamber and having a quartz window, is vacuum evacuated to  $10^{-6}$  Torr, at which point the substrate is  
30 transferred from the second chamber to the third pre-chamber. Then an excimer laser (a KrF excimer laser, a wavelength of 248 nm, a pulse duration of 10 nsec, an irradiation energy of 100 mJ, a pulse repetition of 50 shots) is, irradiated to the film through the window of the pre-chamber to effect the laser annealing. Thus is the amorphous silicon film crystallized.

35 As mentioned above, this process according to the present example conducts continuously the laser annealing from the point of film deposition without substantially disturbing the vacuum state. Therefore, it is

particularly effective for improving the product yield in the case of forming a protective film on the amorphous semiconductor film. Accordingly, the process is effective in the case of forming no protective films described in Example 1 and 2. Assumedly, the films are maintained free from adhesion of  
5 dusts, etc. , from adsorption of water and gases, and from scratched and other defects.

The process is of continuously conducting the film deposition and the laser annealing thereof as described above, may be carried out in two ways. One is establishing a film-deposition chamber and separately a pre-chamber  
10 as the present example, and providing a window in the pre-chamber to effect the laser annealing. The other is providing the window to the film deposition chamber so that the laser annealing may be effected subsequently to the film deposition. The latter process, however, requires etching of the film adhered the window during the film deposition process, since the film  
15 deposition make the window transparent. Therefore, the former process is favorable from the viewpoint of mass production and the maintenance costs.

After the laser annealing is finished in the third pre-chamber, a dry nitrogen gas is introduced into the third pre-chamber to recover the atmospheric pressure. The substrate is then taken out from the third pre-  
20 chamber, and the silicon nitrogen film is removed the silicon film into be 100  $\mu\text{m}$  x 500  $\mu\text{m}$  rectangle shape by a known dry etching.

The concentrations of oxygen, nitrogen and carbon in the film are each to be  $10^{16}\text{ cm}^{-3}$  or lower. It is confirmed by secondary ion mass spectroscopy (SIMS) performed on the other film fabricated by the same  
25 process.

Moreover, a gate insulating film of a thickness of about 100 nm is deposited by sputtering in an oxygen atmosphere. The film deposition is conducted at a substrate temperature of 150 °C, an RF (13.56 MHz), power and input of 400 W. As a target of sputtering, 99.9999 % or higher purity  
30 silicon oxide is utilized. The atmosphere is substantially oxygen, and no other gas is intentionally added. The concentration of oxygen gas is 99.999 % or higher, and the pressure thereof is  $5 \times 10^{-2}$  Torr.

Then, an aluminum film (a 200 nm thick) is deposited by a known vacuum deposition process, and is further subjected to a conventional dry  
35 etching process to remove the unnecessary portion to obtain a gate electrode. The width of the gate electrode is 100  $\mu\text{m}$ . At this point, photoresist used in the dry etching process is left on the gate electrode.

Then, boron ions of  $10^{14}$  cm<sup>-2</sup> are doped to the whole structure other than the gate electrode by ion implantation. The gate electrode and the photoresist thereon are utilized as a mask to avoid doping of boron ions to the portion under the gate. In this process, impurity areas, that is, a source area and a drain area are obtained in the silicon film.

Furthermore, a whole substrate is placed in a vacuum vessel. Laser annealing is operated by irradiating an excimer laser beam (a KrF excimer laser, a wavelength of 248 nm, pulse duration of 10 nsec, an irradiation energy of 50 mJ, and a pulse repetition of 50 shots) from the back of the substrate. In this process, the amorphous silicon film in the impurity areas which are made amorphous by ion doping is crystallized.

This process is similar to that described in Example 1 in the point that the laser annealing is conducted in two steps, however, the present process aims to form a continuous junction between the impurity regions and the channel forming area by irradiating the second laser beam from the back of the substrate. In particular, the first laser annealing is conducted for the purpose of producing a film of high carrier mobility by effecting melting-recrystallization, whereas the second laser annealing is conducted at a lower laser output to accelerate ordering in the microscopic level while avoiding melting of the film, and to thereby reduce the resistance in the impurity area. Since the laser output is controlled to a lower level, the crystalline area of high carrier mobility (mainly the channel forming area) having established in the first laser annealing remain unaffected in the second laser annealing. Furthermore, as described in Example 2, a boundary having continuous crystallinity reduced in defects can be obtained between the source or drain area and the channel forming area.

In the different process from that described in Example 2, the first laser annealing is conducted for the fabrication of the channel forming area. That is because laser annealing by irradiation of an ultraviolet laser beam from the substrate surface is effective for the surface portion to which the ultraviolet laser beam irradiated, and is not sufficiently effective for deeper portion, that is, there is a high possibility that a high mobility cannot be obtained in the deeper portion. Thereby production yield may be lowered. Laser irradiation from the back of the substrate is not sufficiently effective for obtaining a high mobility in an area in contact with the gate electrode. It is fatal for a field-effect transistor, therefore the irradiation from the surface of film is desired. To increase the production yield, the first laser annealing

is carried out by irradiating a laser beam to the amorphous silicon film from the surface side thereof and the second laser annealing is carried out by irradiating a laser beam to the film from the back of the substrate to establish a continuous junction between the channel forming area and impurity areas in the present example.

Then, thermal annealing is conducted in an atmosphere of hydrogen. The substrate is placed in a chamber equipped with a vacuum-evacuating means. The chamber is first evacuated to a vacuum of  $10^{-6}$  Torr by using a turbo molecular pump and heated to  $100^{\circ}\text{C}$ . This state is maintained for 30 minutes, and then a purity hydrogen gas of 99.99 % or higher is introduced into the chamber until the pressure is recovered to 100 Torr. The substrate is annealed at  $300^{\circ}\text{C}$  for 60 minutes. The vessel is once evacuated to remove the adhered gases, water, and the like from the film because it had been known experientially that a high mobility with reproducibility cannot be obtained for the films having thermally annealed with those impurities being adhered thereto.

Finally, a silicon oxide film (a 100 nm thick) which exists on the top of the source and drain areas is perforated to form the aluminum electrodes. As a result of the above mentioned process, a field effect transistor is obtained.

One hundred field effect transistors above are fabricated and C-V characteristics of them are measured. An average electron mobility for the channel forming area is  $995\text{ cm}^2/\text{Vs}$ . The threshold voltage is 4.2 V in average. The drain current ratio is found to be  $8 \times 10^6$  in average. The standard values for the electron mobility, the threshold voltage, and the drain current ratio are set to  $800\text{ cm}^2/\text{Vs}$ , 5.0 V, and  $1 \times 10^6$ , respectively. When one hundred field effect transistors are examined to know whether it is favorable or not by the standard values, ninety-one out of one hundred field effect transistors are found as being favorable.

The concentrations of oxygen, nitrogen and carbon in the channel forming area of the favorable field effect transistor are each measured by SIMS to be  $1 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$  or lower.

#### [EFFECT OF THE INVENTION]

The present invention provides thin film semiconductors of high mobility with excellent reproducibility. In the present invention, the description above is made mainly on the laser annealing of a thin film

semiconductor deposited on an insulating substrate made of quartz and the like. As a material for a substrate, single crystal semiconductor such as single crystal silicon substrate which is used in monolithic IC, etc. can be applied to. Furthermore, in addition to the silicon film which is described in great detail in the examples, the present invention can be applied to a germanium film, silicon-germanium alloy films, or films of various other intrinsic semiconductor materials. As described hereinbefore, it should be further noted that the term "laser annealing", which is used as a means of increasing the mobility of an amorphous film, refers inclusively to means in which a high density optical energy is used, such as a flash lamp annealing. Thus, it should be noted that a process using a high density optical energy for improving the crystallinity of a semiconductor material is within the scope of the present invention.

#### [BRIEF DESCRIPTION OF DRAWING]

[Fig. 1] shows the relation between the center wavenumber of the Raman peak (RAMAN SHIFT, axis of abscissa) and electron mobility (axis of ordinate) of a laser annealed silicon film. The oxygen concentration of the film is found to be  $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ .

[Fig. 2] shows the relation between the center wavenumber of the Raman peak (RAMAN SHIFT, axis of abscissa) and the electron mobility (axis of ordinate) of laser annealed silicon films with varying oxygen concentration.

[Fig. 3] shows the relation between the ratio of the full band width at half maximum of the Raman peak for a laser annealed silicon film (FWHM RATIO, axis of abscissa) to the FWHM of the Raman peak for a single crystal silicon and the electron mobility (axis of ordinate), for a laser annealed silicon film with varying oxygen concentration.

[Fig. 4] shows the relation between the peak intensity ratio ( $I_a/I_c$ , axis of abscissa) and the electron mobility (axis of ordinate) for laser annealed silicon films with varying oxygen concentration, where  $I_a$  represents the Raman peak intensity (of the peak at a wavenumber of  $480 \text{ cm}^{-1}$ ) for the amorphous component of the laser annealed silicon film, and  $I_c$  represents the Raman peak intensity (at  $521 \text{ cm}^{-1}$ ) for the single crystal silicon



[Fig. 5] shows a position dependent change of FWHM of the Raman peak for the channel forming area of field effect transistors. axis of abscissa: FWHM, axis of ordinate:  $X/L$  (L: channel length)

- 5 [Fig. 6] shows an example referring to a process for fabricating a field effect transistor.

[EXPLANATION OF THE MARKS]

	601	substrate
	602	semiconductor film
10	603	insulating film
	604	gate electrode
	605	photoresist
	606	source area
	607	drain area
15	608	source electrode
	609	drain electrode